UNTERSUCHUNGEN
AUF DEM
GEBIETE DES METHYLEN-CAMPHERS

I.
ÜBER CAMPHYLCARBINOL UND SEINE DERIVATE.
II.
CAMPHORYLIDEN-ACETON.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL
VON

KUNIHIKO TAKAGI
AUS OSAKA (JAPAN)

GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI BASEL :: 1918

UNTERSUCHUNGEN
AUF DEM
GEBIETE DES METHYLEN-CAMPHERS

I.
ÜBER CAMPHYLCARBINOL UND SEINE DERIVATE.
II.
CAMPHORYLIDEN-ACETON.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

VON

KUNIHIKO TAKAGI
AUS OSAKA (JAPAN)

1918 :: GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI BASEL

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 12. März 1918.

Prof. Dr. Aug. L. Bernoulli
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Rupe

für die vielen Belehrungen während meinen Studien und die mannigfache Anregung und Förderung, die ich in erhöhtem Masse während meiner Assistentenzeit geniessen durfte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Basel, März 1918.

Der Verfasser.

I.

Ueber Camphylcarbinol und seine Derivate

Theoretischer Teil.

Die Darstellung eines leicht zugänglichen, stark optisch aktiven primären Alkoholes ist seit langer Zeit ein Postulat der experimentellen Stereochemie. Bis jetzt ist dieses Problem noch nicht vollkommen gelöst worden. Die in Frage kommenden Alkohole sind entweder nicht genügend stark drehend, in reinem Zustande sehr schwer zugänglich, wie der optisch aktive Amylalkohol z. B., oder aber nicht immer mit Sicherheit in genügender Menge zu beschaffen, wie etwa das sonst sehr brauchbare Myrtenol[1]. Vor einiger Zeit versuchten Rupe und Bürgin den verhältnismässig leicht zu erhaltenden Pulegensäureester zu einem primären Alkohol zu reduzieren[2]. Das Reduktionsprodukt zeigte aber eine zu schwache Drehung. Der Ester der jetzt bequem zu erhaltenden Campholsäure wurde von dem einen von uns zusammen mit Jantsch[3] reduziert. Der so gewonnene Alkohol besass eine starke optische Drehung, aber seine Darstellung in grösseren Mengen begegnet sehr grossen Schwierigkeiten.

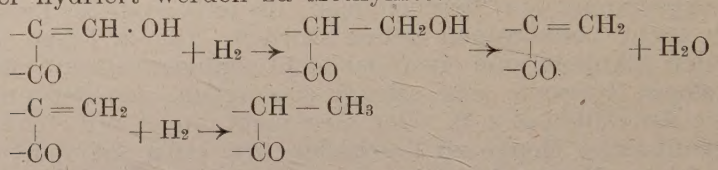
Durch Einwirkung von Ameisensäureester bei Gegenwart von Natrium auf optisch aktive cyclische Ketone nach der Methode von Claisen und seiner Schüler entstehen die Oxymethylenverbindungen, wie z. B. der Oxymethylencampher:

$$C_8H_{14}\begin{cases} C = CH \cdot OH \\ | \\ CO \end{cases}$$

Gelänge es in diesen meist leicht zugänglichen Verbindungen die Doppelbindungen zu reduzieren, so käme man zu primären optisch aktiven Alkoholen (Ketoalkoholen). Die Reduktion des Oxymethylencamphers mit Natrium und Alkohol ist seinerzeit schon von den Farbwerken Höchst a. M. vormals Meister Lucius und Brünig ausgeführt worden[4], dabei entstand das Camphylglykol $C_8H_{14}\begin{cases} CH - CH_2 - OH \\ | \\ CH \cdot OH \end{cases}$. Wie der eine von uns fand, erhält man bei der Reduktion des Oxymethylencamphers mit Natriumamalgan unter verschiedenen Bedingungen komplizierte Produkte, über welche später berichtet werden soll.

[1] Vergl. Rupe Ann.
[2] Rupe und Bürgin.
[3] Rupe und Jantsch. Inaug.-Diss. 1918.
[4] D. R. P. Nr. 123909 (1901).

Im Jahre 1912 unternahmen Kötz und Schaeffer[1] die Reduktion der Oxymethylenverbindungen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium oder Platin nach dem Verfahren von Paal und von Skita. Dabei wurde die interessante Tatsache gefunden, dass diese Reduktionsmethode Methylketone liefert, indem nach der Ansicht der Autoren zunächst unter Reduktion der Doppelbindung Ketoalkohole entstehen, dann aber werden unter Wasserabspaltung Methenketone gebildet, welche darauf weiter hydriert werden zu Methylketonen



nur bei der Reduktion des Oxymethylendihydrocarvones konnte als Nebenprodukt in schlechter Ausbeute der Ketoalkohol in Form seiner Benzoylverbindung erhalten werden. Auch konnte eine vollkommene Hydrierung nie erreicht werden. Oxymethylencampher liess sich überhaupt nicht mit Wasserstoff und Palladium oder Platin reduzieren, und Kötz und Schaeffer nehmen an, dass dieser negative Befund zurückzuführen sei auf den stark sauren Charakter dieser Verbindung und die geringe Additionsfähigkeit ihrer Doppelbindung.

Diese wertvollen Erfahrungen von Kötz und Schaeffer bewogen uns, die Reduktion des Oxymethylencamphers zum Ketoalkohol mit Wasserstoff und Nickel zu versuchen; wir waren dabei von Erfolg begünstigt, da diese Hydrierung bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Drucke vollständig gelang. Wenn wir absehen von den Versuchen von Sabatier und Senderens, so ist Nickel in der letzten Zeit häufig zu Reduktionen mit Wasserstoff benützt worden, besonders seitdem W. Normanns[2] die wichtige Entdeckung machte, dass flüssige Fette durch katalytische Reduktion vermittelst fein verteiltem Nickel und Wasserstoff in feste umgewandelt, d. h. „gehärtet“ werden können. Dabei wird in den ungesättigten Säuren die doppelte Bindung der flüssigen Fette hydriert. Enthalten die Fette Oxysäuren, wie z. B. Ricinolsäure, so wird häufig die Hydroxylgruppe ebenfalls reduziert, oder aber sie wird abgespalten. Die interessanten Versuche von Jürgens und Meigen[3] zeigen, dass beide Reaktionen nebeneinander verlaufen und von der Temperatur abhängen, bei niederer Temperatur (unterhalb

[1] Kötz u. Schaeffer. B. 45. 1952 (1902): J. prakt. Chemie 88. 604 (1913).
[2] D. R. P. Nr. 141029 (1902).
[3] Jürgens und Meigen, Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze. 1916. 1.

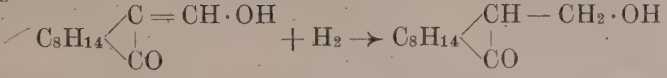
200°) wird in den Ricinolsäureestern nur die Doppelbindung abgesättigt, bei höherer Temperatur wird auch die Hydroxylgruppe rasch reduziert. Das gleiche könnte also auch der Fall gewesen sein bei der Reduktion der Oxymethylenverbindungen von Kötz und Schaeffer.

Brochet[1] führte Reduktionen mit Nickel und Wasserstoff aus unter sehr hohen Drucken — 15 Kilo pro cm² — oder auch bei höherer Temperatur (300°). Reduktion von Zimtsäure, Octen, Anethol, während es Haller und Corumbert[2] gelang, Benzylidenderivate des Cyclopentanons mit Nickel und Wasserstoff bei gewöhnlichem Drucke und bei Zimmertemperatur zu reduzieren. Ebenso hat vor kurzem Kelber[3] erfolgreich mit fein verteiltem Nickel ohne Träger und auf Träger verschiedene ungesättigte Substanzen mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur und ohne Ueberdruck reduziert, während es Windaus[4] gelang, Cholesterin bei 200° mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zum γ-Cholestanol zu hydrieren.

Experimenteller Teil.

Camphylcarbinol.

Wir versuchten durch Reduktion von Oxymethylencampher[5] zum Camphylcarbinol zu gelangen nach der allgemeinen Gleichung:



Die ersten Versuche wurden mit Natriumamalgam ausgeführt. 10 gr Bromformylcampher[6], in 50%igem Alkohol gelöst, wurden unter Eiskühlung mit grossen Stücken Natriumamal-

[1] Brochet. C. r. **158**. 1351 (1914) **159**. 190 (1914).
[2] Haller und Corumbert. C. r. **159**. 398 (1914).
[3] Kelber. Ber. **49**. 55 (1916).
[4] Windaus. Ber. **49**. 1724 (1916).
[5] A. **281** : 387 (1894), M. Iselin Diss. S. 22 (1916), Ber. **37** : 2069.
[6] Aschan, Brühl, Ber. **27** S. 2402: Ber. **37** 2163 : 10 gr Oxymethylencampher wurden in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst; unter langsamem Rühren gibt man 2,8 ccm Brom in 6 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise zu. Nach ca. vier Stunden ist die Zugabe beendigt. Man rührt vorteilhaft noch 4—5 Stunden und lässt unter $CaCl_2$ Verschluss einige Zeit stehen; vertreibt den Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade und evakuiert, um die letzten Reste des Lösungsmittels zu entfernen. Der Rückstand wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das so erhaltene schneeweisse Bromid von Schmp. 44—45° (Brühl 40—42°) wurde direkt verwendet.

gam. im Gesamtgewicht von 200 gr, reduziert. Während der Reduktion wurde, unter beständigem Rühren, Essigsäure zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die Lösung auf Lakmus immer neutral reagierte. Die Beendigung der Reaktion erkennt man daran, dass die Lösung keine Eisenreaktion mehr zeigt. Nachdem das Reaktionsgemisch vom Quecksilber getrennt worden war, verjagte ich den Alkohol auf dem Wasserbade. Den Rückstand nahm ich in Aether auf, trocknete die Lösung mit geglühtem $MgSO_4$ und destillierte hernach im Vakuum. Zwischen 147—162° ging bei 10 mm Hg Druck ein gelbes, dickes Oel über, das stark nach Campher roch. Die Ausbeute betrug 3,2 gr. Es hinterblieb ein grosser, zu einer harten Masse erstarrender Rückstand. Da die Ausbeute trotz sorgfältiger Arbeit nicht verbessert werden konnte, gaben wir diese Reduktionsmethode auf und versuchten durch Hydrogenisation unter gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur mit Wasserstoff bei Gegenwart von Katalysatoren durch Schütteln zum gewünschten Carbinol zu gelangen. (Vgl. Apparatur S. 22.)

Als Katalysatoren kamen in Betracht kolloïdales Palladium[1], Kobalt und Nickel[2] mit Trägern. Um eine Verschwendung an Zeit und Oxymethylencampher zu umgehen, wurden die Versuche zunächst mit der leicht zugänglichen Zimtsäure[3] durchgeführt. Als Lösungsmittel verwendete ich wässrigen Alkohol, Eisessig, verdünnte Kali- und Natronlauge.

Versuche mit Palladium.

a) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 1,5 ccm kolloïdalem Palladium[4].

Zeit in Minuten	0	4	5	6	7	8	
Wasserstoff in ccm	0	50	65	77	91	96	Kurve A 1
% der Theorie	0	66,1	85,9	101,8	120,4	127	

b) 2 gr Oxymethylencampher in 70 ccm 50%-Alkohol und 5 ccm kolloïdalem Palladium.

Zeit in Minuten	0	5	10	207	
Wasserstoff in ccm	0	13	16	16	Kurve B 1
% der Theorie	0	5,2	6,4	6,4	

---

[1] C. Kelber und A. Schwarz. Ber. **45** 1949 (1912).

[2] C. Kelber, Ber. **49** 55 (1916).

[3] Vergl. hier und später die Tabellen; Tabelle A für Zimtsäure Tabelle B für Oxzmethylencampher.

[4] Dargestellt von Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Enthält in 100 ccm Lösung 0,5 gr Palladium, entsprechend 0,88 gr $PdCl_2$.

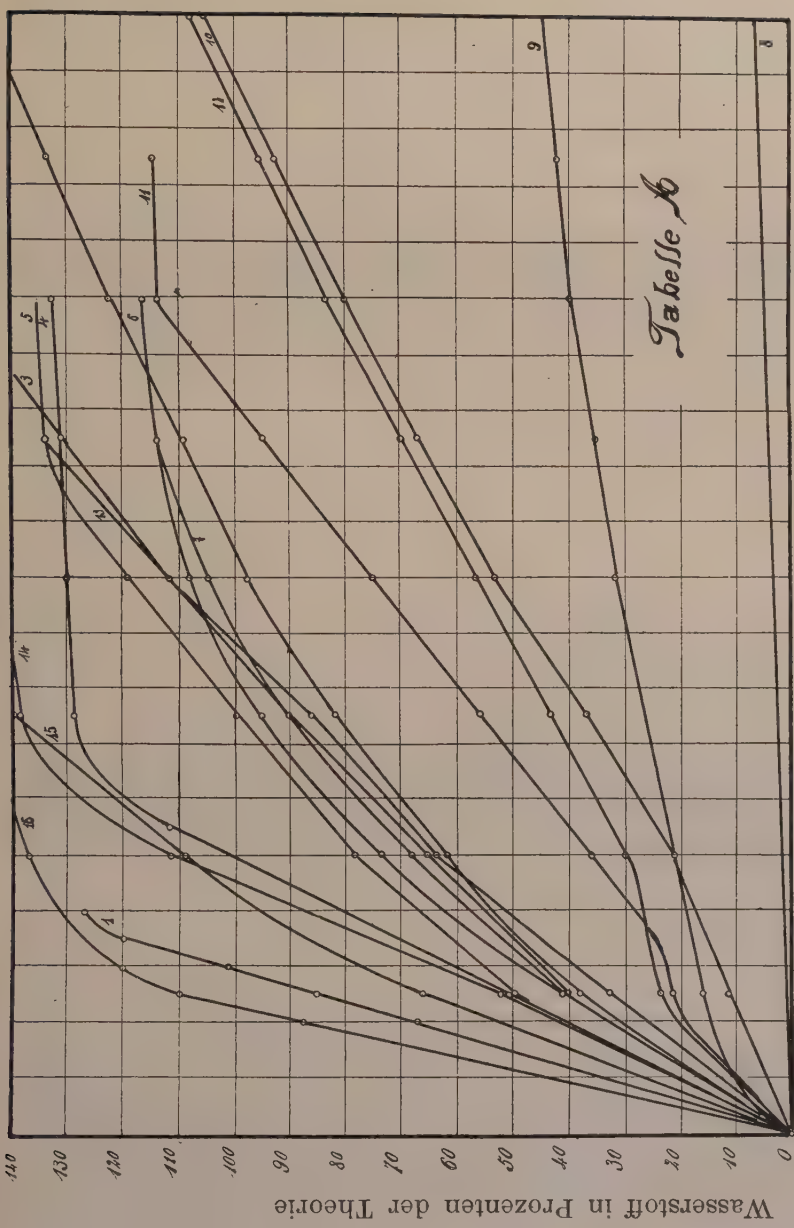


Tabelle 6
Wasserstoff in Prozenten der Theorie
Zeit in Minuten

c) 2 gr Oxymethylencampher in 70 ccm verd. Natronlauge (schwach alkalisch auf Lakmuspapier) und 5 ccm kolloidalem Palladium.

Zeit in Minuten	0	5	10	60	
Wasserstoff in ccm	0	6	8	8	Kurve B 2
% der Theorie	0	2,4	3,2	3,2	

Palladium eignet sich sehr gut zur Hydrogenisation von Zimtsäure, bei Oxymethylencampher versagt es aber vollständig, denn auch eine viel grössere Menge von Palladium (z. B. 15 ccm Palladiumkolloïd auf 2 gr Oxymethylencampher) konnte das Resultat nicht verbessern. Ebenso versagte kolloïdales Palladium anderer Herkunft[1].

Es wurden deshalb Versuche mit fein verteiltem Nickel auf verschiedenen anorganischen Trägern (Kieselgur, Talcum, Tierkohle, Tontellerpulver) angestellt.

Das Nickel wird auf den Träger in wechselnden Konzentrationen als basisches Carbonat niedergeschlagen (vergl. S. 17 bis 18 und bei verschiedenen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert (vergl. S. 18—21).

Versuche mit Kieselgur als Träger.

8 gr reine, fein gemahlene, geglühte Kieselgur mit 20 gr kryst. Nickelsulfat.

a) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 3 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Min.	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	
Wasserstoff in ccm	0	29	47	62	74	82	92	100	108	112	Kurve A 2
% der Theorie	0	38,4	62,1	82	97,9	108,5	121,7	132,3	143	148	

b) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 3 gr Katalysator bei 420° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	25	30	
Wasserstoff in ccm	0	31	50	99	110	Kurve A 3
% der Theorie	0	41	66,1	131	145,5	

Versuche mit Talcum als Träger.

40 gr Talcum und 100 gr kryst. Nickelsulfat.

a) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 3 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	11	15	20	25	30	
Wasserstoff in ccm	0	39	84	97	98	99	100	Kurve A 4
% der Theorie	0	51,6	111,1	128,3	129,6	131	132,3	

[1] Herr Prof. Staudinger (Zürich) hatte die grosse Freundlichkeit, uns ein Präparat kolloïdales Palladium zu übergeben, das von ihm selbst dargestellt worden war und äusserst wirksam war.

b) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 3 gr Katalysator bei 420° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	
Wasserstoff in ccm	0	38	59	76	90	101	102	Kurve A 5
% der Theorie	0	50,2	78	100,5	119	133,6	135	

c) 15 gr Oxymethylencampher in 400 ccm 50%-Alkohol und 37 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	15	38	47	62	67	72	100	113	180	330	350	Kurve
Wasserstoff in ccm	0	60	200	335	405	440	470	495	600	635	800	885	900	B 3

Theoretisch erforderliche Menge 1868 ccm Wasserstoff.

Die Ausbeute an Carbinol betrug 8 gr. Talcum als Träger bewährte sich nicht und wir versuchten deshalb, Tierkohle als Träger zu verwenden.

Versuche mit Tierkohle als Träger.

10 gr Tierkohle und 50 gr kryst. Nickelsulfat.

a) 1 gr Zimtsäure in 50 ccm 50%-Alkohol und 3 gr Katalysator bei 360° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	
Wasserstoff in ccm	0	61	112	144	164	172	178	Kurve A 6
% der Theorie	0	40,3	74	95,2	108,4	113,7	117,7	

b) 1 gr Zimtsäure in 50 ccm 50%-Alkohol und 3 gr Katalysator bei 390° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	
Wasserstoff in ccm	0	62	103	136	158	172	178	Kurve A 7
% der Theorie	0	41	68,1	89,9	104,5	113,7	117,7	

c) 0,5 gr Oxymethylencampher in 15 ccm Eisessig und 2,5 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Sobald der Katalysator in die Lösung gebracht wurde, entwickelte sich Wasserstoff. Auf der Schüttelmaschine fand nicht nur keine Absorption statt, sondern das Niveau des Sperrwassers wurde durch den gebildeten Wasserstoff stark heruntergedrückt. Eisessig eignet sich somit nicht als Lösungsmittel.

d) 1,5 gr Oxymethylencampher in 60 ccm 50%-Alkohol und 5 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	35	55	80	85	105	145	225	255	285	315	Kurve
H_2 in ccm	0	52	76	89	92	106	120	134	137	143	157	175	195	203	214	B 4

Theoretisch erforderliche Menge 186,8 ccm Wasserstoff.

Tierkohle eignet sich gut als Träger, dafür aber lässt sich das Reduktionsprodukt nur schwer extrahieren. Ferner ist das

Arbeiten mit dem fertigen Katalysator unangenehm, weil bei Zutritt von Luft das pyrophore Nickel den Träger entzündet. Schliesslich ist reine Tierkohle sehr teuer.

Versuche mit Tontellerpulver als Träger.

I. In eine kalt gesättigte Lösung von Nickelsulfat in Wasser wurde feinst gemahlenes Tontellerpulver gegeben. Der poröse Ton saugt einen grossen Teil der Lösung auf. Nachdem das Gemisch in der Reibschale tüchtig verrieben worden war, wurde nach kurzem Stehen auf der Nutsche abgesaugt. Das Nickel wurde auf dem Träger mit Sodalösung als Carbonat gefällt. (Vergl. S. 17.)

a) Hydrogenisationsversuche mit Katalysator, der bei 320° reduziert wurde, fielen negativ aus.

b) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 2,5 gr Katalysator, bei 380° reduziert, nahmen in einer Stunde 7 ccm Wasserstoff auf. Kurve A 8

c) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 2,5 gr Katalysator bei 450° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	20	25	30	35	45	60	75	95	
Wasserstoff in ccm	0	12	16	24	27	30	32	37	43	49	55	Kurve A 9
% der Theorie	0	15,8	21,2	31,8	35,7	39,7	42,3	48,9	56,9	64,8	72,8	

II. 25 gr Tontellerpulver als Träger für 44 gr Nickelsulfat.

a) 1 gr Zimtsäure in 50 ccm 50%-Alkohol und 5 gr Katalysator bei 320° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	35	40	
Wasserstoff in ccm	0	17	32	57	80	101	121	141	160	Kurve A 10
% der Theorie	0	11,2	21,2	37,7	52,9	66,8	79,9	93,2	105,8	

b) 1 gr Zimtsäure in 50 ccm 50%-Alkohol und 5 gr Katalysator bei 360° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	35	
Wasserstoff in ccm	0	33	55	85	114	143	173	175	Kurve A 11
% der Theorie	0	21,8	36,4	56,1	75,4	94,5	114,4	115,7	

c) 1 gr Zimtsäure in 50 ccm 50%-Alkohol und 5 gr Katalysator bei 390° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	
Wasserstoff in ccm	0	36	45	64	86	105	123	142	162	178	181	Kurve A 12
% der Theorie	0	23,8	29,7	42,3	56,8	69,4	81,3	93,9	107,1	117,6	119,7	

Schon diese wenigen Versuche zeigten, dass bei Reduktionstemperaturen von 360—380° der wirksamste Katalysator erhalten wird.

III. 10 gr Träger mit 20 gr kryst. Nickelsulfat.

a) 1 gr Zimtsäure in 50 ccm 50%-Alkohol und 5 gr Katalysator bei 370° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	
Wasserstoff in ccm	0	49	94	128	168	200	Kurve A 13
% der Theorie	0	32,5	64,4	84,9	111,5	132,7	

b) 1 gr Zimtsäure in 50 ccm verd. Kalilauge (schwach alkalisch auf Lakmuspapier) und 5 gr Katalysator bei 370° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	
Wasserstoff in ccm	0	79	168	209	213	217	Kurve A 14
% der Theorie	0	52,4	111,5	138,7	141,3	144	

IV. 100 gr Träger und 250 gr kryst. Nickelsulfat.

a) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm 50%-Alkohol und 3 gr Katalysator bei 370° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	
Wasserstoff in ccm	0	50	83	103	117	121	Kurve A 15
% der Theorie	0	66,1	109	139,5	154,8	160,1	

b) 0,5 gr Zimtsäure in 30 ccm verd. Kalilauge (schwach alkalisch auf Lakmuspapier) und 3 gr Katalysator bei 370° reduziert.

Zeit in Minuten	0	4	5	6	10	20	25	
Wasserstoff in ccm	0	67	83	91	102	117	120	Kurve A 16
% der Theorie	0	88,6	109,8	120,4	137,6	154,8	158,7	

c) Der Nickelträger als Katalysator schien uns so wirksam zu sein, dass wir versuchten, Oxymethylencampher durch Katalyse in das gewünschte Carbinol überzuführen.
20 gr Oxymethylencampher in 440 ccm 50%-Alkohol und 41 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Min.	0	5	10	15	20	25	30	35	40	340	1135	
H_2 in ccm	0	570	935	1220	1420	1535	1625	1695	1725	2165	2600	Kurve B 5

Theoretisch erforderliche Menge 2491 ccm H_2.

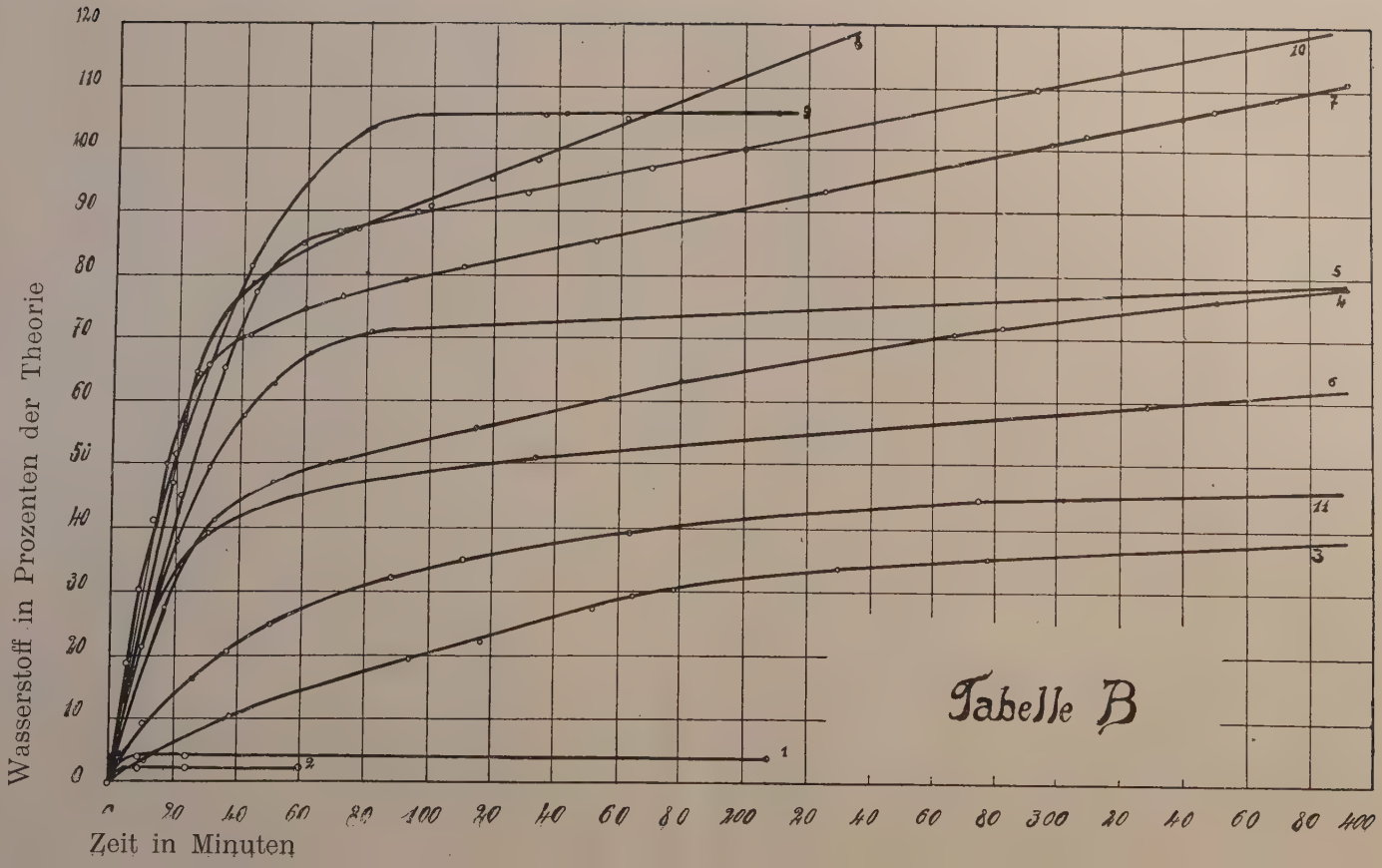
d) 3 gr Oxymethylencampher in 30 ccm verd. Natronlauge und 9 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Min.	0	5	10	45	108	150	200	422	1142	1282	1642	
H_2 in ccm	0	110	145	190	220	240	250	300	400	410	445	Kurve B 6

Theoretisch erforderliche Menge 373 ccm H_2.

Weitere Versuche, die mit Katalysatoren von gleichem Nickelgehalt ausgeführt wurden, sind auf Seite 23—24 beschrieben und auf der Tabelle fortlaufend bis B 9 numeriert.

V. Da bei der Aufarbeitung des Carbinols wechselnde Ausbeuten beobachtet wurden, glaubten wir, den Grund hierfür in Spuren von Eisen suchen zu müssen, das beim Mahlen in das Pulver gelangt war. Um die Wirkung von beigemengtem


Wasserstoff in Prozenten der Theorie
Zeit in Minuten
Tabelle B

Eisen verfolgen zu können, stellten wir uns einen eisenhaltigen Katalysator her.

1. 25 gr Träger.
   62,5 gr kryst. Nickelsulfat.
   2,6 gr kryst. Eisensulfat.
   11 gr Oxymethylencampher in 110 ccm 50%-Alkohol mit 26 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	40	55	71	85	Kurve B 10
Wasserstoff in ccm	0	305	640	910	1080	1130	1160	1200	1265	1290	1350	
Zeit in Minuten	125	155	185	210	225	255	270	320	355	825		
Wasserstoff in ccm	1510	1630	1735	1835	1865	1955	1990	2060	2085	2220		

Theoretisch erforderliche Menge 1370 ccm.

2. 20 gr Tontellerpulver.
   40 gr kryst. Nickelsulfat.
   10 gr kryst. Eisensulfat.
   10 gr Oxymethylencampher in 100 ccm 50%-Alkohol und 25 gr Katalysator bei 380° reduziert.

Zeit in Min.	0	5	10	15	20	35	45	65	110	170	220	730
H_2 in ccm	0	100	185	245	300	390	430	460	530	620	650	885

Kurve B 11

. Hier hörte die Wasserstoffabsorption ganz auf.
Theoretisch erforderliche Menge 1245 ccm.

Wir gelangten zur Ueberzeugung, dass eine kleine Beimengung von Eisen (bis zu 4%) die katalytische Wirkung nicht wesentlich beeinflusst; ist aber die Eisenmenge grösser, 25% auf Nickel berechnet, so geht die Reduktion schlechter und kann nicht ganz zu Ende geführt werden. Allerdings ist hier auch der Nickelgehalt des Katalysators nicht ganz so gross wie bei Versuch V 1., doch hätte er jedenfalls vollständig genügt.

Bereitung des Katalysators.

100 gr feinst gemahlenes Tontellerpulver (wir benützen dazu eine einfache eiserne Kugelmühle mit einigen Stahlkugeln, die durch einen Motor langsam gedreht wird), das zur Entfernung von schädlichen Beimengungen, mit reiner verd. Salzsäure ausgekocht wurde, wird mit einer Lösung von 250 gr Nickelsulfat (krystall.) in 400 ccm dest. Wasser zu einem gleichmässigen dünnen Brei angerieben. Unter kräftigem Turbinieren lässt man so lange konzentrierte Sodalösung langsam zufliessen, bis stark alkalische Reaktion auftritt. Das Ni ··, das zum Teil vom porösen Tonpulver aufgesaugt wird, fällt als voluminöses basisches Carbonat aus. Man erreicht da-

durch eine ausserordentlich feine Verteilung und dementsprechend auch die grösstmögliche wirksame Oberfläche.

Das Gemisch von Tontellerpulver und Nickelcarbonat wird mit Wasser (zirka 2—3 l) während ½ Stunde gekocht, und hernach in viel kaltes Wasser gegossen. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird abdekantiert und der Niederschlag abgesaugt. Der Prozess wird solange (2—3mal) wiederholt, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist.

Der Niederschlag wird zunächst auf dem Wasserbade getrocknet, es entsteht eine poröse Masse, die leicht fein gepulvert werden kann. Sie besteht aus mit Nickelcarbonat resp. Hydroxyd imprägniertem Tonpulver. Der hellgrüne Nickelcarbonatträger wird zuletzt im Xylolbade bei 139° vollständig getrocknet und in der Reibschale zu einem äusserst feinen Staub zerrieben. Der Nickelcarbonatträger kann sofort im Wasserstoffstrom zu pyrophorem Nickel reduziert werden.

Zur Reduktion des Nickelcarbonatträgers

wurde folgende Apparatur benützt (vergl. Fig. Nr. 1). Der elektrische Ofen O dient zum Erhitzen des mit Nickelcarbonatträger gefüllten Rohres R auf konstante Temperatur. Der Heizstrom passiert zunächst Regulierwiderstände W, Ampèremeter, Ofen und Wickelungen 1—3 (Heizdraht), die zur Entfernung des kondensierten Wassers dienen. Da der mir zur Verfügung stehende Wechselstrom von 110 V. infolge ungleichmässiger Belastung der Kabel starke Spannungswechsel zeigte, musste ich danach trachten, einen Thermoregulator so mit dem Ofen zu verbinden, dass sowohl zu hohe wie zu tiefe Temperaturen vermieden werden konnten. Folgende Vorrichtung führte mich zum Ziel. In einen sekundären Stromkreis von 4—6 V. wurde ein Quecksilberthermoregulator Th-R so eingeschaltet, dass bei der Ausdehnung des Quecksilbers der Stromkreis geschlossen wird. Das Hg dient als Leiter; an der Stellschraube S befindet sich eine Klemme, die leitend mit dem Hg verbunden ist. Die Stromabnahme geschieht mittels eines Platindrahtes P. Die Oberfläche des Hg muss gegen Oxydation, infolge Funkenbildung, geschützt werden (Alkohol, Toluol, Xylol). Der sekundäre Strom passiert dann die Windungen eines Unterbrechers und geht zurück zur Batterie. Der primäre Strom 110 V. wird so reguliert, dass er nur wenig stärker ist, als zur Erreichung der gewünschten Temperatur notwendig ist. Steigt die Temperatur über das gewünschte Mass, so wird der Heizstrom dadurch, dass der sekundäre

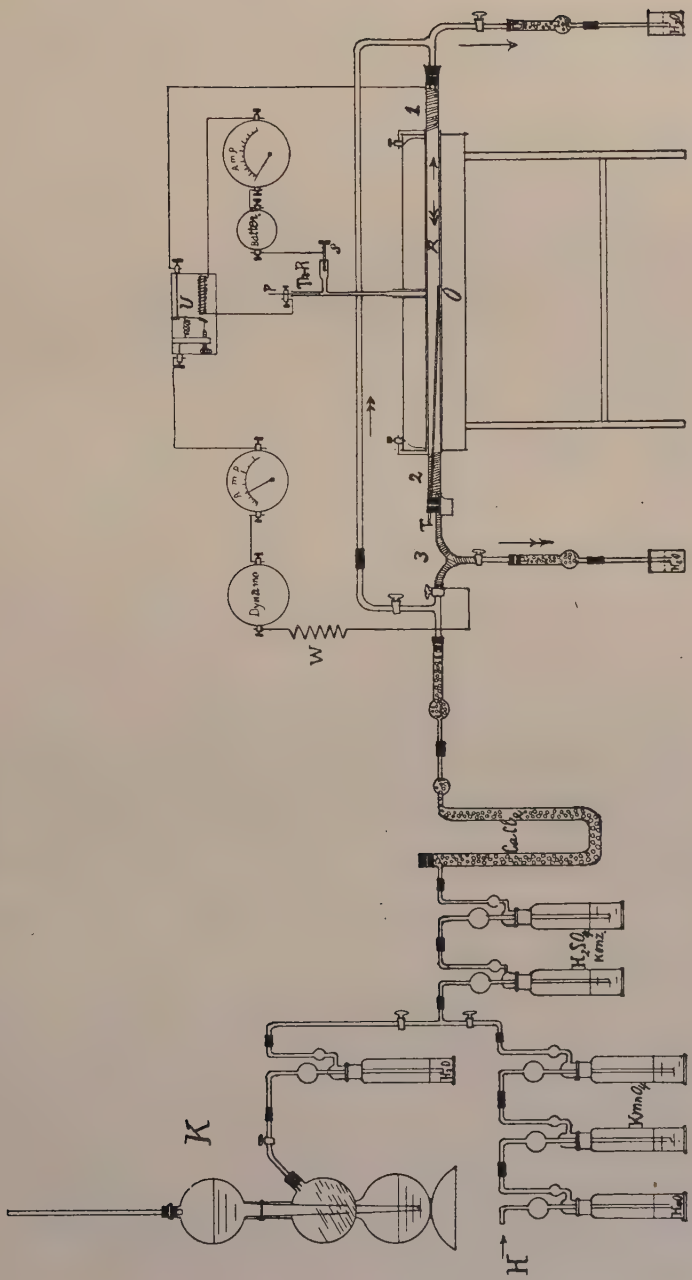

Amp.
Widerstand
V
Amp.
Dynamo
W
1
2
3
T
D
Perle
H_2SO_4
Konz.
KOH
$KMnO_4$
K
H

Fig. 1

Stromkreis geschlossen wird, unterbrochen. Bei der Abkühlung des Ofens wird der sekundäre Stromkreis geöffnet und infolgedessen der Starkstrom geschlossen. Die Temperatur im Ofen nimmt zu und das Spiel beginnt von neuem. Die von mir getroffene Regulierung gestattet, die Temperatur auf $\pm 3^{\circ}$ konstant zu halten.

Der zur Reduktion verwendete Wasserstoff den wir einer Stahlbombe entnehmen, passiert eine Waschflasche mit Wasser dann zwei mit Kaliumpermanganat-Lösung, wird hernach mit konz. Schwefelsäure getrocknet und passiert zuletzt ein U-förmiges Chlorcalciumrohr. Die in der Zeichnung gut sichtbare Zweigleitung gestattet, den Wasserstoff sowohl in der Richtung von 2 nach 1 (→) wie 1 nach 2 (→→) über den Katalysator streichen zu lassen. Es ist nämlich unbedingt nötig, die Richtung des Wasserstoffstromes ändern zu können, damit beide Seiten der Rohrfüllung gleichmässig reduziert werden. Sämtliche Oeffnungen sind mit Chlorcalciumrohrverschlüssen versehen. Ein vor den mit H_2SO_4 beschickten Waschflaschen angebrachtes T-Rohr ermöglicht die Zufuhr von CO_2 (K).

Das oben erwähnte Rohr R wird auf die Länge des Ofens mit Nickelcarbonatträger gefüllt (die äussere Begrenzung wird durch Glaswolle gebildet) und die ganze Apparatur zum Betrieb bereitgestellt. Sobald alle Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, kann langsam geheizt werden. Zwischen 100—200° entweicht sehr viel Wasserdampf, der bei zu raschem Erhitzen das Pulver in die Gasableitungsrohre drängen kann. Sobald die Wasserdampfentwicklung nachgelassen hat (daran erkenntlich, dass sich verhältnismässig nur wenig Wasser an den Rohrenden kondensiert), steigert man die Temperatur auf 370—380°.

Die Reduktionsdauer richtet sich nach der Menge des angewandten Nickelcarbonatträgers; so z. B. brauchte ich zur Reduktion bei konstanter Temperatur von 50 gr desselben ca. 20 Stunden, für 80 gr 30—35 Stunden und für 120 gr ca. 50 Stunden. Das Ende der Reduktion erkennt man leicht daran, dass keine Wasserbildung mehr beobachtet wird. Während der halben Zeit lässt man vorteilhaft den Wasserstoffstrom (ca. 1—2 Blasen in der Sekunde) in der einen Richtung (von 2 nach 1 →), während der übrigen Zeit in entgegengesetzter Richtung (von 1 nach 2 →→) über den Nickelcarbonatträger streichen. Das Rohr wird zeitweilig um seine Achse gedreht, was ein gutes Durchmischen des Nickelträgers bewirkt, dadurch wird das Nickel viel gleichmässiger und vollständiger reduziert.

Nach beendigter Reduktion lässt man in Wasserstoffstrom erkalten, verdrängt den Wasserstoff mit Kohlensäure; denn alle folgenden Operationen müssen in indifferenter Atmosphäre vorgenommen werden.

Das auf diese Weise gewonnene, auf Träger fein verteilte Nickel ist ein schwarzes Pulver, das mit dem Luftsauerstoff unter Feuererscheinung verbrennt. Das pyrophore Nickel wurde in der Regel direkt als Katalysator für Hydrierungen verwendet, kann jedoch auch ohne seine Wirksamkeit einzubüssen, längere Zeit in zugeschmolzenen Gefässen unter CO_2 aufbewahrt werden. So z. B. wurde eine Portion pyrophoren Nickels erst nach $6^1/_2$monatigem Aufbewahren zur Hydrogenisation von Oxymethylencampher verwendet, ohne dass eine merkliche Abnahme der katalytischen Wirkung hätte beobachtet werden können.

Die Ausbeute an Katalysator beträgt ca. 80 % des angewandten Nickelcarbonatträgers.

Die *Analyse*[1] ergab für

1,6575 gr Katalysator 0,7018 gr Ni O.
entsprechend 33,27 Ni.

Hydrogenisation des Oxymethylencamphers mit Nickel als Katalysator. (Vergl. Fig. 2.)

Die ungesättigte Verbindung wird in eine als Schüttelflasche H hergerichtete Gaswaschflasche (Ansetzen von 2 Reitmeyer'schen Aufsätzen) in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Katalysator unter beständiger Zufuhr von Wasserstoff geschüttelt. Die Schüttelmaschine M wird durch einen Elektromotor getrieben. Das in die Flüssigkeit ragende Rohr steht durch einen dicken Gummischlauch in Verbindung mit einem Gasmesszylinder Z, dieser wiederum kann mit dem aus dem Gasometer G entnommenen H_2 nachgefüllt werden.

Der zur Hydrogenisation verwendete Wasserstoff wird mit $KMnO_4$ gereinigt, bevor er in den Gasometer gelangt. Der Gasmesszylinder trägt eine Skala, die gestattet, das Volumen des absorbierten Wasserstoffs auf 5 ccm genau abzulesen (für kleine Portionen verwendete ich einen kleinen Zylinder mit Ein-

[1] Ausgeführt von Herrn Dr. Braun.

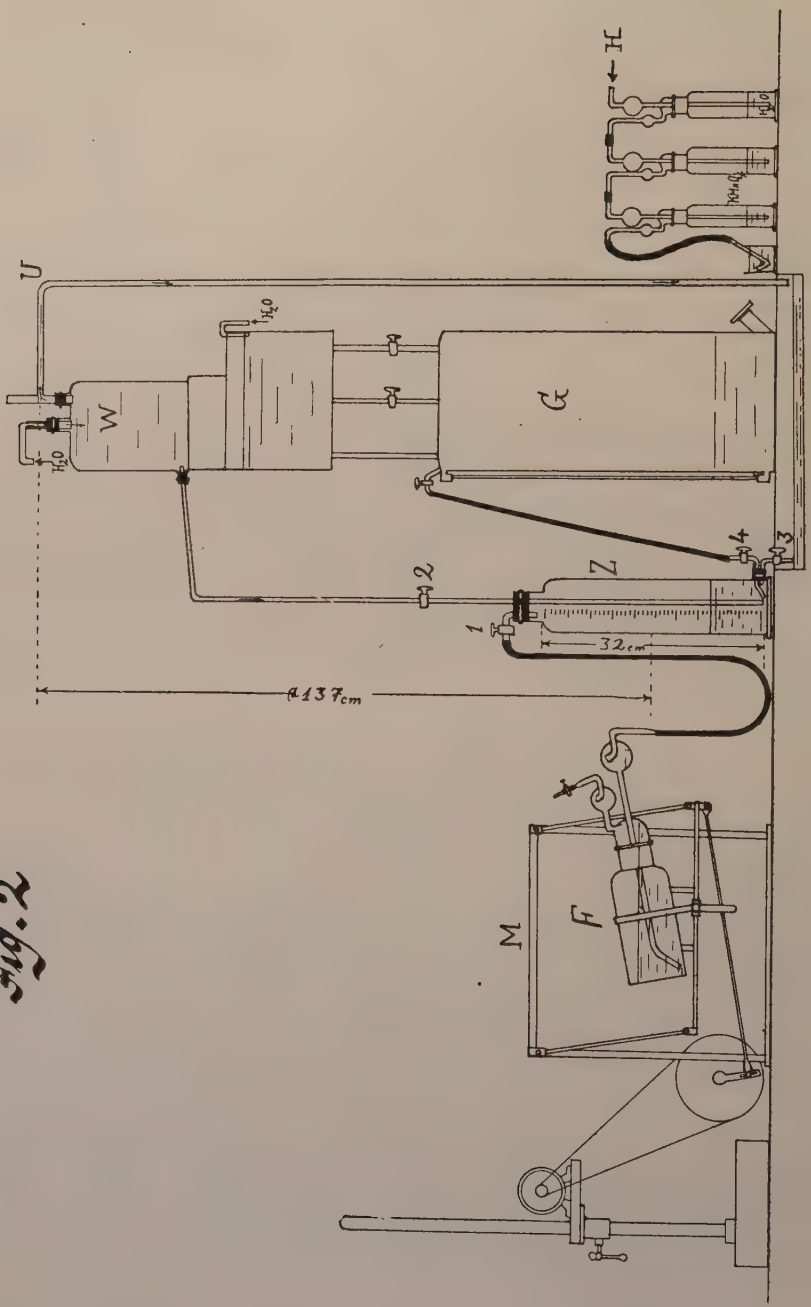


Fig. 2

teilung in ccm). Um eine sich immer wiederholende umständliche Umrechnung der abgelesenen Gasvolumina zu vermeiden, hielt ich den Wasserstoff unter konstantem Druck, der so gewählt wurde, dass die abgelesenen Werte direkt das Vol. in ccm bei 0° und 760 mm Hg-Druck anzeigten. Das Gas stand nämlich unter dem Drucke einer Wassersäule von 1,37 m, das gibt ungefähr den normalen Zustand.

Beim Verbrauch von Gas muss das Sperrwasser ersetzt werden. Es geschieht das am besten dadurch, dass konstant Wasser in die Woulfersche Flasche W fliesst. Das nicht verwendete Wasser wird durch den Ueberlauf U abgeleitet.

Ist sämtliches Gas des Gasmesszylinders verbraucht, so werden die Hähne 1 und 2 geschlossen, 3 und 4 geöffnet; durch Hahn 3 fliesst das Sperrwasser ab, während durch Hahn 4 neuer Wasserstoff aus dem Gasometer in den Messzylinder gelangt. Sobald der Messzylinder mit Gas gefüllt ist, schliesst man die Hähne 3 und 4 wieder, öffnet die Hähne 1 und 2 und liest, sobald das Wasser in der Woulfeschen Flasche den normalen Stand erreicht hat, die Niveauhöhe des Sperrwassers ab. Die Volumenzunahme des Sperrwassers entspricht dem verbrauchten Wasserstoff.

In der Schüttelflasche E löst man frisch destillierten Oxymethylencampher in 50%-Alkohol und verdrängt vollständig die Luft mit Kohlensäure.

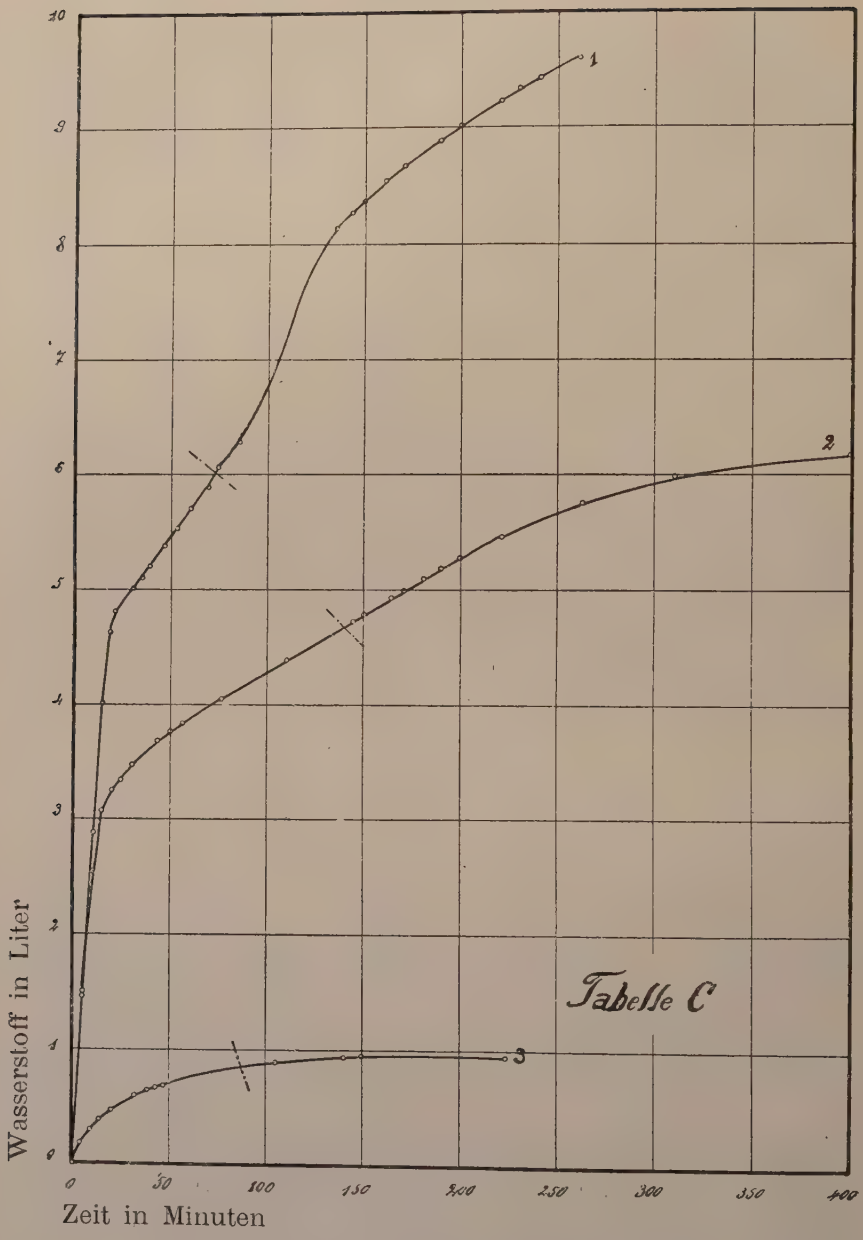
Unter Kohlensäure füllt man die gewünschte Menge Katalysator ein und befestigt sorgfältig den gut eingeschliffenen Verschluss. Nachdem die Kohlensäure durch reinen Wasserstoff ersetzt worden ist, spannt man die Flasche auf die Schüttelmaschine und setzt letztere in Gang (der Excenter macht ca. 190—200 Touren pro Minute). Sofort beginnt das Niveau des Sperrwassers zu steigen. Von Zeit zu Zeit liest man das Vol. des verbrauchten Wasserstoffs ab und notiert. Die so erhaltenen Zahlen werden zur graphischen Darstellung der Hydrierung verwendet. (Vergl. Tabelle A, B und C.)

a) 50 gr Oxymethylencampher in 500 ccm 50%-Alkohol und 90 gr Katalysator, der bei 380° reduziert wurde.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	65	75	80	95	140	150	160	170	190	200	220	230	240	260
Wasserstoff in ccm	0	1465	2900	4005	4710	4896	5020	5130	5250	5375	5620	5845	6090	6255	6555	8235	8385	8500	8635	8900	9015	9255	9390	9485	9660

Kurve B 8. C 1.

Theoretisch erforderliche Menge 6227 ccm.


Wasserstoff in Liter
Zeit in Minuten
Tabelle C
1
2
3
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
50
100
150
200
250
300
350
400

b) 38 gr Oxymethylencampher in 460 ccm 50 %-Alkohol und 78 gr Katalysator, der bei 380° reduziert wurde.

Zeit in Minuten	0	5	10	15	21	25	30	35	45	50	55	75	110	144	150	165	170	180	190	200	220	265	310	400	410
Wasserstoff in ccm	0	1440	2560	3130	3315	3385	3510	3610	3720	3785	3845	4060	4440	4780	4835	4965	5020	5120	5200	5300	5465	5780	6000	6250	6280

Kurve B 7. C 2.

Theoretisch erforderliche Menge 4733 ccm.

c) 7,2 gr Oxymethylencampher in 80 ccm 50 %-Alkohol mit 7 gr Katalysator, der bei 380° reduziert wurde.

Zeit in Min.	0	5	10	15	20	30	35	40	45	105	140	150	225
H_2 in ccm	0	165	265	365	460	590	640	695	730	925	940	950	960

Kurve B 9, C 3.

Theoretisch erforderliche Menge 897 ccm.

Aufarbeitung des Camphylcarbinols.

Nach beendigter Hydrogenisation bringt man den Inhalt der Schüttelflasche in einen Rundkolben. Mit Wasserdampf treibt man den Alkohol über. Sobald sich Spuren von mitgerissener Substanz im Kühlrohr kondensieren, unterbricht man die Wasserdampfdestillation. Nach dem Erkalten extrahiert man den Rückstand mit Aether. Im Scheidetrichter gelingt das Ausäthern wegen des feinverteilten Nickels nicht; Versuche mit Soxhlets Apparat befriedigten auch nicht. Die besten Resultate erzielten wir bei der Anwendung des von Prof. H. Rupe konstruierten Extraktionsapparates, mit Rührung und kontinuierlichem Zu- und Ablauf des Aethers. Nach ca. 12—24 Stunden ist die Extraktion beendigt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von mitgerissenem Nickel mit verd. reiner Mineralsäure geschüttelt. Zudem scheint die Hydrogenisation, trotz des Ueberschusses von absorbiertem Wasserstoff, nicht immer quantitativ zu verlaufen. Wir schüttelten deshalb jedesmal die ätherische Lösung mit verd. Lauge durch, um Spuren von zurückgebliebenem Oxymethylencampher zu entfernen. Die ätherische Lösung wird hernach über geglühtem $MgSO_4$ gut getrocknet, der Aether mit einer Fraktionskolonne sorgfältig abdestilliert und im Vakuum destilliert. Der Rückstand enthält zwei verschiedene Körper: einen niedersiedenden, den wir kurz als Nebenkörper bezeichnen, und einen hochsiedenden, das gewünschte Carbinol. Beide Körper können durch sorgfältige, ausserordentlich langsame fraktionierte Destillation getrennt werden.

Aus 173 gr Oxymethylencampher erhielten wir 172 gr Rückstand (98 % der Theorie).

Die Vakuumdestillation verläuft wie folgt:

Siedepunkt	Druck			
87— 88°	10,5 mm Hg	20,9 gr	Nebenkörper[1]	12 % d. Theorie
88—136°	10,5 „ „	8,1 gr	Mischfraktion	4,6 % „ „
136—143°	10,5 „ „	134 gr	Carbinol	77 % „ „

Zur Analyse verwendeten wir die Fraktion von 139—139,4° bei 10,5 mm Hg Druck.

I. Angewandte Substanz 0,1760 gr ergab 0,4685 gr CO_2 und 0,1566 gr H_2O.

II. Angewandte Substanz 0,1769 gr ergab 0,4694 gr CO_2 und 0,1555 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_2$

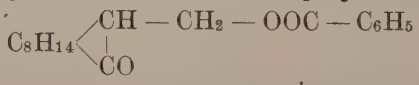
		I.	II.
C = 72,47 %	gefunden	C = 72,60 %	C = 72,41 %
H = 9,96 %		H = 9,96 %	H = 9,84 %

Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode im Beckmannschen Apparat ergab gute Werte.

0,2353 gr Substanz in 13,23 gr Benzol (= 15 ccm bei 18°). Gefrierpunktserniedrigung 0,476°. Daraus berechnet sich das Mol.-Gew. zu 186,7. (Theoretisch 182,1.)

Eigenschaften des Camphylcarbinols: farblose, geruchlose Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz und bitterm Geschmack. Die Dämpfe besitzen schwachen Camphergeruch. In Wasser ziemlich leicht löslich, ein Teil Carbinol in ungefähr 90 Teilen Wasser von Zimmertemperatur.

Benzoylderivat des Camphylcarbinols.



Man löst 18,2 gr (1 Mol.) Camphylcarbinol in 12 gr (1½ Mol.) Pyridin I (Kahlbaum) und gibt unter Kühlung 21 gr (1½ Mol.) Benzoylchlorid portionenweise zu. Vor jedem Zusatz wartet man, bis der intensiv stechende Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Unter starker Erwärmung bildet sich bald ein fester krystallinischer Brei. Nach beendigter Zugabe des Benzoylchlorids setzt man einen Luftkühler auf und erwärmt im Oelbade ca. eine Stunde auf 105—108°. Das erkaltete Reaktionsgemisch giesst man in viel Eiswasser, das Benzoylderivat scheidet sich krystallinisch aus. Nach einigen Stunden gibt man Kalium-

[1] Siehe Seite 31—32.

bicarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion zu, nimmt in Aether auf, schüttelt mit verd. Salzsäure und trocknet schliesslich über geglühtem $MgSO_4$. Beim Abdestillieren des Aethers scheidet sich das Benzoylderivat in schönen weissen Krystallen aus, die auf Ton gestrichen wurden. Ausbeute 24,8 gr (87 % der Theorie).

Um analysenreines Produkt zu erhalten, krystallisierten wir aus Alkohol um. Es scheidet sich in schneeweissen, glänzenden, kleinen Blättchen aus. (Durch langsames Auskrystallisierenlassen erhält man prächtige, in allen Teilen gut ausgebildete, grosse rhombische Krystalle.) Schmp. 95—97°.

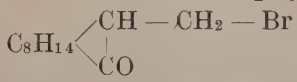
Analyse[1]:

0,1473 gr Substanz gab 0,4065 gr CO_2 und 0,1005 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_3$	Gefunden
C = 75,48 %	C = 75,28 %
H = 7,75 %	H = 7,63 %

Camphylbrommethan.

(Bromwasserstoffester des Camphylcarbinols.)



Einen Rundkolben von ca. 150 ccm Inhalt versieht man mit Rückflusskühler und Tropftrichter. Die Oeffnungen verschliesst man mit Chlorcalcium.

Zu den in 50 ccm Aether aufgelösten 10 gr Camphylcarbinol lässt man aus dem Tropftrichter vorsichtig 8 gr Phosphortribromid zutropfen. Die Reaktion verläuft unter starker Wärmeerzeugung, wobei der Aether zum Sieden kommt. Sobald die Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man mit Wasserdampf zum Sieden, bis kein HBr mehr entweicht (ca. 1 ½ Stunden lang).

Das erkaltete Reaktionsprodukt giesst man in Eiswasser, macht mit Kaliumbicarbonat deutlich alkalisch und hebt den Aether ab. Der Aether wird nach dem Trocknen mit geglühtem $MgSO_4$ wegen der Leichtflüchtigkeit des Camphylbrommethans nicht abdestilliert, sondern zum Verdunsten in eine Krystallisationsschale gegossen. Um das Verdunsten zu beschleunigen, wurde mit einem Ventilator ein kräftiger Luftstrom über die ätherische Lösung gesaugt. Das Bromid scheidet sich nach und nach in prächtigen weissen Blättchen aus. Ausbeute 10,5 gr. (78 % der Theorie.) Aus Alkohol umkrystallisiert zeigt es den Schmp. 64,5°—65°.

[1] Ausgeführt von Herrn Cand. phil. M. Werder.

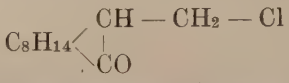
Analyse[1]:

I. 0,1914 gr Substanz gaben 0,1461 gr AgBr.
II. 0,1676 gr „ „ 0,1285 gr AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{17}OBr$ Br = 32,60 % — Gefunden { I. = 32,48 % Br. II. = 32,62 % Br.

Camphylchlormethan.

(Chlorwasserstoffester des Camphylcarbinols.)



Zur Darstellung des Chlorids benutzte ich dieselbe Apparatur wie zur Herstellung des Bromides, nur wurde hier der Rundkolben durch einen Fraktionskolben ersetzt.

Zu 20 gr Camphylcarbinol lässt man 20 gr Thionylchlorid unter Wasserkühlung und zeitweiligem Schütteln zutropfen. Die Reaktion ist am Anfang noch heftiger wie bei der Darstellung des Bromides. Nach beendeter Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade bis die HCl-Entwicklung aufhört (ca. eine Stunde), lässt einige Zeit stehen, und destilliert nachdem alles überschüssige Thionylchlorid im Vakuum vertrieben worden ist, unter vermindertem Druck. Das Chlorid geht unter 14 mm Hg-Druck bei 125—127° als dünnflüssiges, bald erstarrendes Oel über. Ausbeute 17,5 gr. (80 % der Theorie.)

Analysenreines Chlorid erhält man durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Die Filtration wurde unter Kühlung ausgeführt. Der Trichter wird von durch Eiskochsalzmischung stark gekühlter Kochsalzlösung umspült. Das Camphylchlormethan bildet schneeweisse Blättchen von Schmp. 52,5—53°.

Analyse:

0,2374 gr Substanz gab 0,1716 gr AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{17}OCl$ Cl = 17,68 % — Gefunden Cl = 17,88 %

Versuche zur Darstellung des Campheraldehydes durch Oxydation des Camphylcarbinols mit Chromsäure.

Wir oxydierten unter Rührung 9 gr Camphylcarbinol in Eisessig mit 4 gr Chromsäure (CrO_3 wurde in wenig Wasser gelöst und mit Eisessig versetzt), die nach und nach zugegeben wurde, und liessen über Nacht stehen. Die tiefgrün gefärbte

[1] Ausgeführt von Herrn Cand. phil. A. Akermann.

Lösung wurde zunächst eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasserdampf behandelt. Gelbe Krystalle, die übergingen, waren Campherchinon, das nach der Umkrystallisation den Schmp. 197° zeigte.

Der nichtflüchtige Teil erstarrte beim Erkalten zu festen, weissen Klumpen, die wir mit verd. Salzsäure verrieben, in Aether aufnahmen. Die ätherische Lösung wurde über geglühtem $MgSO_4$ getrocknet, der Aether verdampft und der dunkelgrüne Rückstand in Vakuum destilliert. Das unter 10 mm Hg bei 125—130° übergehende dünnflüssige Oel (ca. 1 ccm) war kein Aldehyd, denn mit Semicarbazid entstand kein Semicarbazon.

Andere Versuche ergaben nur Campherchinon und unverändertes Carbinol. Mit überschüssiger Chromsäure (11 gr) erhielten wir bis zu 50 % Campherchinon.

In keinem Fall konnte Oxymethylencampher nachgewiesen werden.

Oxydation des Camphylcarbinols mit Braunstein und Schwefelsäure.

9,1 gr Camphylcarbinol wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und mit portionenweise zugegebenen 5 gr frisch dargestellten Braunstein[1] und 12 gr 50 %-Schwefelsäure oxydiert. Man erwärmte das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade; beim kräftigen Schütteln verschwand der Braunstein allmählich. Man goss dann das Produkt in Wasser, wobei sich eine dicke Oelmasse ausschied, die in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein orangegelbes Oel, aus dem sich beim Stehen feine Nädelchen abschieden. Letztere wurden vom Oel getrennt und aus reinem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 201°. Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt nur Dezigramme.

Analyse des festen Oxydationsproduktes:

0,1629 gr Substanz gab 0,4566 gr CO_2 und 0,1279 gr H_2O

Gefunden C = 76,44 %
H = 8,78 %

Aus dem öligen Teil krystallisierte in der Kälte nochmals etwas fester Körper aus. Das Oel wurde unter vermindertem Druck destilliert und zeigte bei 12 mm Hg den Siedep. 144—147°. Das übergehende Oel scheint unverändertes Carbinol zu sein. Campherchinon ist bei der Reaktion nicht entstanden.

---

[1] Den Braunstein stellten wir aus Manganosulfat, Ammoniumpersulfat und Natronlauge in stöchiometrischen Verhältnissen dar.

Versuche zur Darstellung des Oximes des Camphylcarbinols.

1. Zu 5 gr Camphylcarbinol, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurde eine Lösung von 3 gr Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser und eine konz. wässrige Lösung von 7 gr Kaliumcarbonat gegeben und drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch, das zwei Schichten bildet, wurde aufgearbeitet. Wir erhielten aber nur eine ganz schlechte Ausbeute des unten beschriebenen Körpers.

2. Wir gaben in einer zweiten Portion nach vierstündigem Erhitzen weitere 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat und die berechnete Menge Kaliumcarbonat zu, kochten weitere 3 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Salzsäure angerieben (es löste sich teilweise auf). Beim Reiben scheidet sich ein sandiges Pulver ab, das abgesaugt und getrocknet wurde. Ausbeute ca. 2 gr. Das Rohprodukt lösten wir in Chloroform und versetzten mit Benzin. Beim Stehen bilden sich allmählich schöne Krystalle, die von 160° an braun werden und sich erst bei 220° vollständig zersetzen.

Analyse:

I. 0,1906 gr Substanz gab 6,2 ccm Stickstoff bei 22° unter 739,5 mm Hg.

II. 0,2128 gr Substanz gab 6,8 ccm Stickstoff bei 19° unter 739,2 mm Hg.

Gefunden I. = 3,56 % N.
II. = 3,55 % N.

Der Stickstoffgehalt des gewünschten Oximes ($C_{11}H_{19}O_2N$) beträgt 7,1 %, die Reaktion scheint somit in ganz anderer Weise verlaufen zu sein.

Das vom festen Körper getrennte Oel wurde in Vakuum destilliert. Siedep. 10 mm 140—145°. Der Siedep. berechtigt zur Annahme, es sei unverändertes Carbinol zurückgeblieben.

3. Statt Kaliumcarbonat verwendeten wir 4,2 gr festes gepulvertes Aetznatron in Wasser und in Alkohol gelöst. Die Menge der angewandten anderen Reagenzien war dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen. Das Reaktionsgemisch wurde nach 3½stündigem Kochen in Wasser gegossen und mit Wasserdampf behandelt. Der Wasserdampf reisst eine sehr kleine Menge einer stark unangenehm riechenden Base mit. Der Rückstand wurde mit Essigsäure angerieben, auf Ton gepresst und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 202°. Ausbeute gering.

4. Es wurde ferner versucht, die Ausbeute dadurch zu verbessern, dass wir das Carbinol in die Lösung von Hydro-

xylaminchlorhydrat in möglichst wenig warmem Wasser und 2,5 gr Aetznatron in 35 ccm Alkohol gaben. Die Lösung färbt sich rasch gelb. Nach vierstündigem Kochen wurde in Wasser gegossen. Um die Schmieren zu entfernen, wurde mit Aether durchgeschüttelt, die wässrige Lösung hernach mit Essigsäure schwach angesäuert, in Aether aufgenommen. Es hinterblieb ein dickes kollophoniumartiges Oel zurück, das beim Auskochen mit Wasser allmählich fest und hart wurde und sich leicht aus verd. Alkohol umkrystallisieren liess. Schmp. 202—204°.

Analyse:

0,2350 gr Substanz gab 22,1 ccm Stickstoff bei 14° unter 748 mm Hg.

Gefunden N = 10,84 %

Auch diesmal erhielten wir nicht den gewünschten monomolekularen, sondern einen Körper von der ungefähren Zusammensetzung $C_{22}H_{37}O_3N_3$ (N = 10,74 %).

Die Versuche mussten wegen allzugrossem Materialverbrauch aufgegeben werden.

Nebenkörper der Darstellung des Camphylcarbinols. (Vergl. S. 26).

Der Nebenkörper ist eine farblose, wachsartige, klare, halbkrystallinische, sehr rasch erstarrende Masse, von starkem Camphergeruche, die bei 10,5 mm Hg-Druck bei 87—88° destilliert und sich an der Luft bald gelb bis hellbraun färbt. (Im zugeschmolzenen Rohr hält sich der Nebenkörper monatelang ohne Veränderung.) Der Schmp. der sehr oft unter vermindertem Drucke destillierten Substanz liegt bei 77°.

Analysen:

I.	0,1675 gr	Substanz	gab	0,4913 gr	CO_2	und	0,1501 gr	H_2O
II.	0,1599 gr	„	„	0,4684 gr	CO_2	„	0,1437 gr	H_2O
III.	0,1816 gr	„	„	0,5316 gr	CO_2	„	0,1623 gr	H_2O
IV.	0,1626 gr	„	„	0,4758 gr	CO_2	„	0,1464 gr	H_2O

Gefunden

I.	II.	III.	IV.
C = 79,99 %	C = 79,89 %	C = 79,83 %	C = 79,81 %
H = 10,02 %	H = 10,06 %	H = 10,00 %	H = 10,07 %

Diese Analysen der bei 87—87,4° übergehenden Fraktion liessen auf die — allerdings unmögliche — Formel $C_{11}H_{17}O$ Mol. Gew. = 165) schliessen. Der Körper ist monomolekular. Die Werte liegen zwischen den Formeln für Methylencampher

und Methylcampher. Die Formel $C_{11}H_{16}O$ (I.) und $C_{11}H_{18}O$ (II.) würden die Werte ergeben:

I.	II.
C = 80,42 %	C = 79,45 %
H = 9,83 %	H = 10,92 %

Ferner wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode im Beckmannschen Apparat ausgeführt: 0,1752 gr Substanz in 15 ccm Benzol bei 17,25° (= 13,25 gr) gaben als Gefrierpunktserniedrigung 0,425°. Also Mol.-Gewicht. 155,5.

Versuche, das Benzoylderivat darzustellen, verliefen erfolglos.

Bei der Oximdarstellung erhielten wir einen Körper von Schmp. 166,5—167°, dessen Analyse genau die Hälfte des berechneten Stickstoffs ergab. Wir glauben annehmen zu dürfen, es sei bei der Oximbildung ein dimolekularer Körper entstanden.

Der Nebenkörper ist der Gegenstand weiterer Untersuchungen, welche die Bildung und Konstitution desselben aufklären sollen.

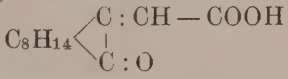
Nach Mitteilungen, die mir nach Beendigung meiner Arbeiten von Herrn Prof. Rupe gemacht wurden, ist der fragliche Körper Methylencampher $C_8H_{14}\begin{cases} C:CH_2, \\ | \\ CO \end{cases}$, der durch etwas Sauerstoff oder Feuchtigkeit verunreinigt war. Die Substanz addiert glatt 2 Atome Brom oder ein Mol. HBr; womit das gleiche Bromderivat wie mit Camphylcarbinol entsteht.

II.

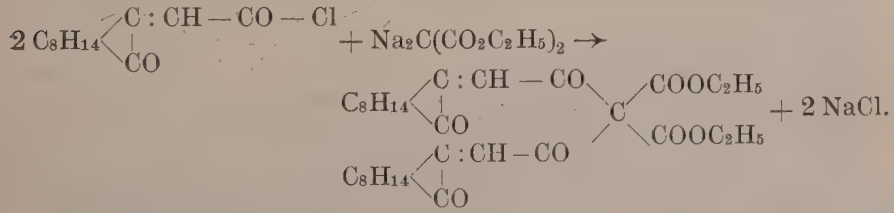
Ueber Camphoryliden-aceton

Theoretischer Teil.

Vor einigen Jahren wurden von H. Rupe zusammen mit Martin Iselin[1] und mit Ernst Burckhardt[2] mehrere Reihen von Abkömmlingen des Methylencamphers beschrieben. Die optische Untersuchung dieser Substanzen, welche die Ebene des polarisierten Lichtes stark drehen, ergab manche neue interessante Gesichtspunkte, so dass es sich bald als wünschenswert erwies, diese Arbeiten nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen. Besonders reizvoll erschien die Lösung des Problems, ein ungesättigtes Keton des Camphers darzustellen, ausgehend von einem Derivate des Methylencamphers. Zur Erreichung dieses Zieles wurde folgender Weg eingeschlagen: Claisen, Bischop und Sinclair[3] haben in ihrer berühmten Arbeit über den Oxymethylencampher, die Camphoryliden-3-essigsäure (Methylencamphercarbonsäure) beschrieben



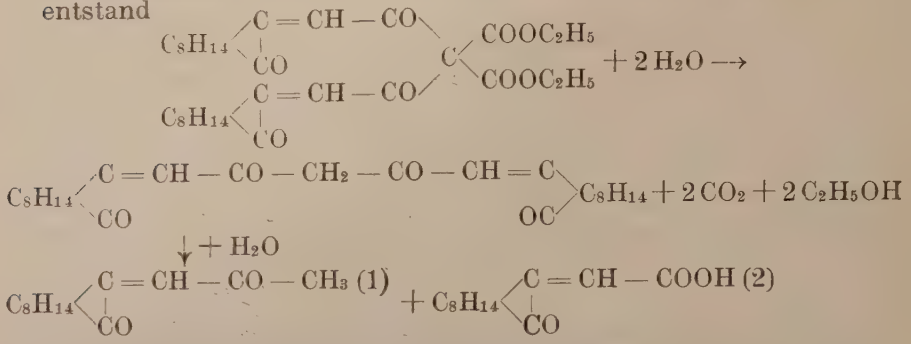
Wir konnten die Darstellungsweise dieses Körpers verbessern. Wir stellten das Chlorid dar und liessen auf diese Substanz Natriummalonsäurester einwirken. Bei dieser Reaktion konnte nur eine Verbindung in reiner Form erhalten werden, welche durch Kondensation von zwei Molekülen des Säurechlorides mit einem Molekül Natriummalonsäureester entstanden war.



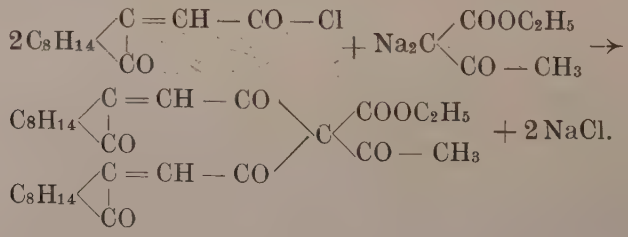
Bisher hatte man einen derartigen Verlauf der Reaktion nur bei sehr stark ungesättigten (sauren) Resten beobachtet[4], aber schon in einer früheren Arbeit[5] ist von E. Burckhardt gezeigt worden, dass der Campherrest sich wie ein stark saures Radikal verhält. Es gelang trotzdem, diese hochmolekulare

[1] H. Rupe und Martin Iselin. Ber. **49.** 25 (1916).
[2] H. Rupe und Ernst Burckhardt. Ber. **49.** 2547 (1916).
[3] A. **281** 389 (1894).
[4] Vergleiche Lellmann und Schleich. B. **20.** 434. Reissert B. **29.** 633.
[5] H. Rupe und Burckhardt. B. **49.** 2548 (1916).

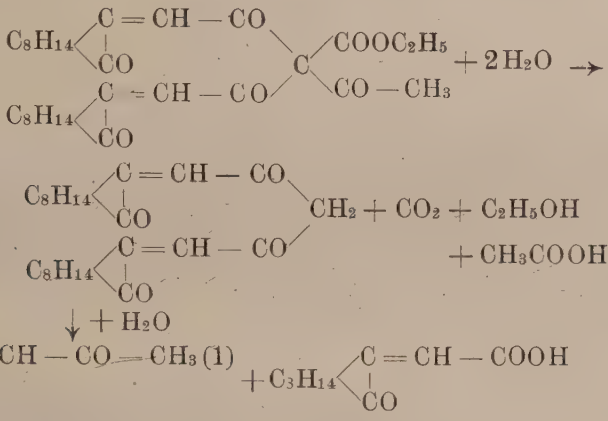
Substanz durch Verseifung so aufzuspalten, dass das gesuchte Camphoryliden-3-aceton (1) und Camphoryliden-3-essigsäure (2) entstand



Leider gelang es nicht, das Camphoryliden-3-aceton in ganz reinem Zustand darzustellen, denn bei dieser Aufspaltung entstand nebenbei der Aethylester der Camphoryliden-essigsäure; dieser Ester aber hat, wie wir feststellen konnten, genau den gleichen Siedepunkt wie das Camphoryliden-aceton, so dass er durch Destillation nicht davon zu trennen ist. Es schien nun leicht zu sein, den Ester zu verseifen, allein das Camphoryliden-aceton wird durch Alkali sehr stark verändert, zu hochmolekularen Produkten kondensiert. Ein zweiter, viel gebrauchter Weg zum Reinigen des Ketons beruht darauf, dass man das Semicarbazon darstellt, reinigt und durch Verseifung das reine Keton darstellt. Unsere Verbindung liess sich leicht in ein prachtvoll krystallisiertes Semicarbazon verwandeln, dessen Analyse auf das genaueste mit der Theorie übereinstimmte. Unerwarteter Weise aber erwies sich schliesslich dieses Semicarbazon als derartig beständig, dass man es in keiner Weise hydrolytisch spalten konnte, und ebenso verhielt sich das Oxim; deswegen ist es uns bisher nicht gelungen, das Camphoryliden-3-aceton in ganz reinem Zustande darzustellen, sondern wir erhielten eine Verbindung, deren Analysen immer ca. 1 % Kohlenstoff zu wenig ergaben. Auch durch Einwirkung des Säurechlorids auf *Natrium-acetessigester* wurde das analoge Produkt erhalten.



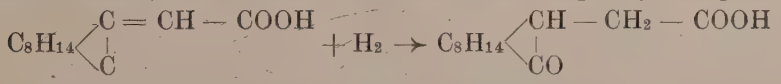
Bei der Verseifung dieses Acetessigesterderivates mit verd. Schwefelsäure in Alkohol entstand dasselbe Camphoryliden-3-aceton (1),



was durch das Semicarbazon nachgewiesen wurde.

Reduktion der Camphoryliden-3-essigsäure.

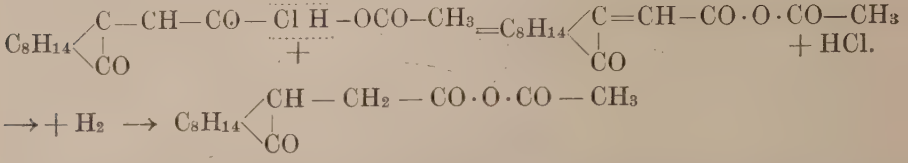
Die Camphoryliden-essigsäure ist eine *α*. β. ungesättigte Säure. Es war deshalb zu erwarten, dass sie sich leicht unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff zu einer gesättigten Säure reduzieren lasse. Das ist auch wirklich der Fall: mit Natriumamalgam erhielt ich sehr leicht die Camphoryl-essigsäure



die sich gegen Kaliumpermanganat als vollkommen gesättigt erwies. Ueberraschend leicht liess sich die ungesättigte Camphoryliden-essigsäure durch Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel reduzieren; es dürfte wohl die bequemste Darstellungsweise dieser neuen Säure sein.

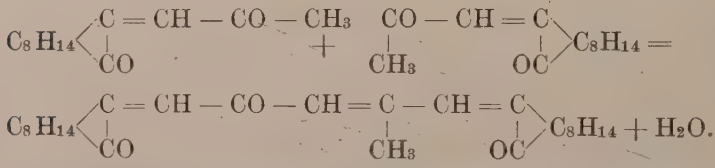
Eine sehr merkwürdige Reaktion fand ich bei dem Versuche, das Chlorid der Camphoryliden-essigsäure mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren; der Versuch gelang das erste Mal zufällig, dann musste lange gesucht werden, bis die richtigen Bedingungen gefunden wurden: es zeigte sich schliesslich, dass für das Gelingen dieses Versuches Chlorwasserstoff notwendig ist, anderseits aber nur sehr wenig Eisessig genommen werden darf. Unter diesen Bedingungen verlief diese Reaktion so, dass die doppelte Bindung der ungesättigten Säure reduziert wird, dann aber ein gemischtes Anhydrid der Camphoryl-essigsäure

und der Essigsäure entsteht; das Chlorzink wird hier jedenfalls als Kondensationsmittel dienen.



Die Konstitution dieses gemischten Anhydrides konnte mit aller Sicherheit festgestellt werden, indem die Verbindung durch Hydrolyse quantitativ gespalten werden konnte: 1 Mol. Camphoryl-essigsäure und 1 Mol. Essigsäure.

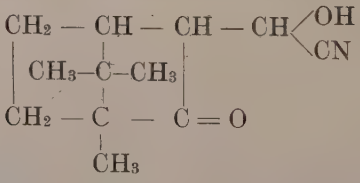
Bei der Aufspaltung des Malonsäureesterderivates durch Kochen mit verd. Schwefelsäure entstand als Nebenprodukt ein Körper, dem der Analyse nach folgende Formel erteilt werden konnte:



Der hohe Schmelzpunkt sowie die Molekulargewichtsbestimmung bewiesen eine dimolekulare Formel. Charakteristisch für diesen Körper ist eine tiefblaue Färbung mit Alkalilauge.

Experimenteller Teil.

Cyanhydrin des Oxymethylencamphers.



Das Cyanhydrin des Oxymethylencamphers wurde von Claisen[1] durch Einwirkung von nahezu wasserfreier Blausäure auf Oxymethylencampher erhalten.

[1] Ann. **281.** 387 (1894).

Ich habe die Darstellungsmethode durch Anwendung von KCN als Katalysator verbessert.

In einem mit Rückflusskühler und $CaCl_2$ Rohr versehenen Rundkolben, von ca. 75 ccm Inhalt, werden 10 gr Oxymethylencampher[1] unter Schütteln in 25 ccm (= 17,5 gr) wasserfreier Blausäure[2] gelöst. Zweckmässig verwendet man nur kurz vor dem Gebrauch hergestellte Reagenzien.

Fügt man ca. 1 mg fein gepulvertes, im Exsiccator getrocknetes, wasserfreies KCN zu, so tritt heftige Reaktion ein, die Blausäure beginnt zu sieden. Man vermeide, dass KCN an der Wandung des Kolbens hängen bleibt, da sich sonst die Reaktionsmasse dunkelbraun färbt und das Cyanhydrin schmierig wird.

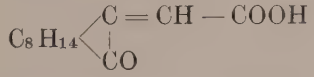
Nach beendigter Reaktion wird das Kölbchen mit einem guten Kork verschlossen und ca. 10—12 Stunden unter Lichtabschluss sich selbst überlassen.

Das Reaktionsprodukt wird auf zerkleinertes Eis gegossen. Nach Verlauf von 2—3 Stunden werden die schneeweisen Oxymethylencamphercyanhydrinkrystalle auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, zwischen Filterpapier gepresst und zuletzt im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 9,38 gr, entsprechend 81,5 % der Theorie.

Zur Bestimmung des Schmp. wurde aus einem Benzol-Benzingemisch 2 : 3 umkrystallisiert. Das Cyanhydrin bildet schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln von Schmp. 119—120° (Claisen 122—123°), die sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillieren lassen.

Camphoryliden-3-essigsäure.

(Methylencamphercarbonsäure.)



Ich benutzte die Darstellungsmethode von Claisen[3]. In einem einseitig geschlossenem Rohr von ca. 35 mm lichter Weite und 65 cm Länge gibt man nacheinander

35 gr Oxymethylencamphercyanhydrin
105 gr (= 109 ccm) Eisessig
70 gr (= 68 ccm) konz. reine Salzsäure.

Einmal zugeschmolzen, wird zunächst eine Stunde auf 115° und dann während zwei Stunden auf 120—122° gehalten. Nach

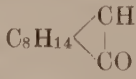
[1] Ann. **281.** 331 (1894): Ber. **37** II. 2069: M. Iselin Diss. 22 (1916).
[2] H. Zaeslin Diss. 66 (1915).
[3] Ann. **281.** 389 (1894).

dem Oeffnen des erkalteten Rohres können mit Hilfe eines Glasstabes lange, schöne Nadeln herausgenommen werden, die auf der Nutsche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute betrug 27.4 gr (= 77.7 % der Theorie). Aus Benzin umkrystallisiert zeigt die Camphoryliden-3-essigsäure den Schmp. 100—102° (Claisen 100—102°). Wird das Filtrat stark mit Wasser verdünnt, so scheiden sich noch einige Gramm Carbonsäure aus.

Nachdem das Filtrat mit Kochsalz gesättigt worden war, wurde ausgeäthert, der Aether abdestilliert und so lange an der Luft stehen gelassen, bis der Rückstand nur noch schwach nach Essigsäure roch. Die dunkle, ölige Schmiere wurde auf Ton gestrichen, in Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Ansäuren mit verd. H_2SO_4 schied sich ein noch etwas schmieriges Produkt ab, aus dem nach dem Trocknen das Chlorid dargestellt wurde. Die durch Verseifung gewonnene Camphoryliden-3-essigsäure zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 100—102°.

Camphoryl-3-essigsäure.

(Methylcamphercarbonsäure.)



wurde durch Reduktion der Camphoryliden-3-essigsäure dargestellt.

Man löst 16 gr aus Benzin umkrystallisierte Camphoryliden-3-essigsäure in wenig konz. Sodalösung, giesst die Lösung in eine Weithalsflasche von ca. 400 ccm Inhalt und verdünnt mit Wasser. Nachdem alles gut mit Eiswasser gekühlt worden ist, trägt man unter langsamem Rühren grosse Stücke 3 %-Natriumamalgam ein. Vor der Zugabe neuer Portionen Amalgam wartet man bis zum Verschwinden des letzteren.

Bei einem Ueberschuss von Natriumamalgam tritt lebhafte Entwickelung von H_2-Gas ein. Zur vollständigen Reduktion verbrauchte ich ca. 150 gr Natriumamalgam. Das Ende der Hydrogenisation erkennt man daran, dass verd. $KMnO_4$-Lösung von 1—2 ccm des Reaktionsgemisches in wenigen Minuten nicht entfärbt wird, während die ungesättigte Säure momentan reagiert.

War die Reaktion beendigt, so filtrierte ich vom Quecksilber quantitativ ab und säuerte mit verd. H_2SO_4 an, um die entstandene NaOH zu binden. Nachdem die Lösung sodaalkalisch gemacht worden ist, setzt man einige ccm $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung zu und lässt wenige

Minuten stehen. Diese Prozedur ist notwendig, weil die —C=O-Gruppe zum Teil angegriffen werden könnte. Bis hieher wurden alle Operationen unter +5° ausgeführt. Die noch violette Lösung wird mit Natriumbisulfit entfärbt, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, ausgeäthert und über geglühtem $MgSO_4$ getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Aethers scheidet sich die Camphoryl-3-essigsäure in weissen Krystallen aus, die pulverisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Ausbeute 16,15 gr (100 % der Theorie).

Aus Benzin umkrystallisiert, erhält man schneeweisse Krystalle von Schmp. 83—84°. Kleine prismatische Krystalle, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser und kaltem Benzin.

Die *Analyse* ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz 0,1611 gr gef. 0,4051 gr CO_2 u. 0,1227 gr H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$	Gefunden
C = 68,52 %	C = 68,57 %
H = 8,63 %	H = 8,52 %

Zweite Darstellungsmethode der Camphoryl-3-essigsäure.

Die Camphoryliden-3-essigsäure wurde auch mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Drucke und gewöhnlicher Temperatur hydrogenisiert. Als Katalysator verwendete ich fein verteiltes Nickel[1] (das gleiche Präparat, wie ich es auch zur Reduktion des Oxymethylencamphers benützte).

Man löst in einer Schüttelflasche 5 gr aus Benzin umkrystallisierte Camphoryliden-3-essigsäure in verd. Kalilauge und verdünnt mit Wasser auf ca. 110 ccm. Die Lösung reagiert nur noch schwach alkalisch auf Lackmus als Indikator.

In einer Kohlensäureatmosphäre bringt man 25 gr frisch dargestellten Nickelkatalysator[2] in die Lösung und verdrängt die Kohlensäure mit reinstem Wasserstoff. Auf der Schüttelmaschine geschüttelt, absorbiert die Lösung, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist, rasch grosse Mengen Wasserstoff.

Zeit in Min.	0	5	10	15	18	28	33	38
H_2-Gas in ccm	0	336	486	602	648	721	764	777

Die Reduktion ist schon nach 11—12 Minuten beendigt, denn das berechnete Volumen an H_2-Gas beträgt 538 ccm. Warum mehr Wasserstoff absorbiert wird, konnte nicht einwandfrei festgestellt werden, vielleicht entsteht ein Nickelhydrat.

Die reduzierte wässerige Lösung wurde durch Filtration vom Nickel getrennt, der Rückstand zweimal mit Wasser durchgewaschen und das gesamte Filtrat mit reiner H_2SO_4 ange-

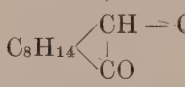
[1] Vergl. Teil I, S. 17—23. [2] Dito.

säuert. Die gebildete Camphoryl-3-essigsäure nahm ich in Aether auf und trocknete hernach mit geglühtem $MgSO_4$. Nach dem Abdampfen des Aethers und Trocknen im Vakuumexsiccator gewinnt man 5 gr (theoretische Ausbeute) Camphoryl-3-essigsäure.

Aus Benzin umkrystallisiert, erhält man ein Produkt vom Schmp. 83—84°. Ein Gemisch der Säuren, die nach dieser und der sub I beschriebenen Methode dargestellt wurden, zeigte genau denselben Schmp.

Aethylester der Camphoryl-3-essigsäure.

(Methylcamphercarbonsäure-äthylester.)



14,5 gr aus Benzin umkrystallisierte Camphoryl-essigsäure wurden im Rundkolben mit 50 ccm abs. Aethylalkohol und 2 gr reiner konz. Schwefelsäure während 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt (Chlorcalciumverschlüsse verhinderten den Zutritt von Feuchtigkeit). Hernach wurde ca. 25 ccm Alkohol abdestilliert. Nach dem Erkalten zersetzte ich den Rückstand mit Eiswasser, gab bis zur deutlich alkalischen Reaktion konz. Sodalösung zu, ätherte aus und trocknete über geglühtem Magnesiumsulfat. Die Hauptfraktion ging bei 154—155° und 10 mm Hg Druck über.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug 15,8 gr (=96 % der Theorie.)

Zur Analyse benutzte ich den Ester nach der zweiten Destillation Sdp. 155° und 10,5 mm Hg-Druck.

Analysen-Resultate:

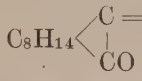
0,1786 gr Substanz gab 0,4623 gr CO_2 und 0,1478 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{22}O_3$	Gefunden
C = 70,54 %	C = 70,60 %
H = 9,31 %	H = 9,26 %

Physikalische Eigenschaften: Der Camphoryl-essigsäure-äthylester ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel, das schwerer ist als Wasser und schwach aromatischen Geruch besitzt, der an Acetessigester erinnert.

Camphoryliden-3-essigsäurechlorid.

(Methylencamphercarbonsäurechlorid.)



In einem Fraktionskolben werden 43,5 gr Camphoryliden-3-essigsäure in 40 gr technischem Thionylchlorid gelöst (es tritt dabei keine sichtbare Reaktion ein) und über Nacht unter Chlorcalciumverschluss stehen gelassen. Tags darauf erwärmt man das Gemisch eine Stunde im Wasserbade auf ca. 40°. Es tritt sehr starke Salzsäureentwickelung ein, die Lösung beginnt zu sieden. Ist die Reaktion beendet, so wird zur Entfernung von überschüssigem Thionylchlorid an der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert, dann unter vermindertem Druck destilliert. Beim Sdp. 13 mm geht bei 140—141° eine sehr schwach hellgelb gefärbte Flüssigkeit über. Da nach siebenmaliger Destillation das Camphoryliden-essigsäurechlorid noch gelb gefärbt war, wurde, um sicher zu gehen, dass die Färbung nicht von mitgerissenem Thionylchlorid herrühre, in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Die ätherische Lösung filtriert man zweckmässig unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit[1]. Nach der Vakuumdestillation war das Chlorid noch immer schwach hellgelb gefärbt. Bei kaltem Wetter krystallisiert das Camphoryliden-essigsäure-chlorid, in prächtigen, langen, gelben Nadeln vom Schmp. 34,5° aus.

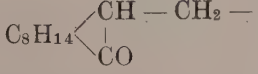
Die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt 46,9 gr entsprechend 97 % der Theorie.

Analyse:

0,2469 gr Substanz gab 0,1577 gr AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2Cl$	Gefunden
Cl = 15,65 %	Cl = 15,80 %

Gemischtes Anhydrid der Camphoryl-3-essigsäure und der Essigsäure.



Das Chlorid der Camphoryliden-3-essigsäure wurde in Eisessiglösung mit Zinkstaub reduziert; es entstand ein schön

[1] Vergl. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden im organisch-chemischen Laboratorium. Bd. I. 141 (1906).

krystallisierender, halogenfreier Körper, der bei ca. 118° schmolz. Später gelang es längere Zeit nicht mehr, unter denselben Versuchsbedingungen diese Substanz darzustellen. Da das für die erste Probe benützte Säurechlorid möglicherweise noch etwas Thionylchlorid enthielt, so wurde dem Reaktionsgemenge ein Tropfen von diesem Reagenz zugesetzt; tatsächlich konnte auf diese Weise der neue Körper wieder erhalten werden, wenn auch in schlechter Ausbeute; sie wurde etwas besser, als statt Thionylchlorid ein Tropfen konz. Salzsäure hinzugefügt wurde. Wir arbeiteten nun zunächst so, dass wir mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig anwandten, auf 1 gr Chlorid 6 ccm Eisessig; aber das Resultat liess noch viel zu wünschen übrig.

Endlich fanden wir, dass möglichst wenig Essigsäure genommen und in Benzollösung gearbeitet werden muss, und so kamen wir schliesslich zu folgendem Verfahren:

In einem kleinen Kölbchen löst man 9 gr Camphoryliden-3-essigsäurechlorid in 30 ccm absolutem Benzol, gibt 7,5 ccm Eisessig dazu und leitet bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas ein. Man bringt nun portionenweise 30 gr Zinkstaub in die Lösung. Nach der Zugabe der ersten kleinen Portion gerät die Reaktionsmasse in heftiges Sieden; es ist deshalb notwendig, sofort einen Kühler mit Chlorcalciumverschluss aufzusetzen. Hat die Reaktion nachgelassen, so schüttelt man kräftig durch und fügt weitere Portionen Zinkstaub vorsichtig zu.

Ist alles Zink eingetragen worden (es bildet sich eine feste Masse am Boden des Kölbchens), so erhitzt man ca. $^1/_2$ Stunde im Wasserbade.

Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser zersetzt, es tritt dabei starke weisse Trübung ein. Die wässerige Lösung wurde vom Zink abdekantiert und der Rückstand gründlich mit Wasser und Aether ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wird mit der Hauptportion vereinigt und mit wenigen Tropfen verd. HCl durchgeschüttelt. Die Trübung verschwindet vollständig. Die ätherische Lösung wird im Scheidetrichter getrennt und unter starkem Rühren am Rückflusskühler mit konz. Sodalösung neutralisiert (Vorsicht! Starkes Schäumen!).

Die ätherische Lösung wurde hernach mit geglühtem $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen über konz. H_2SO_4 im Vacuumexsiccator 6 gr.

Die *Analysenresultate:*

I. 0,1702 gr Substanz gaben 0,4157 gr CO_2 und 0,1207 gr H_2O
II. 0,1830 gr Substanz gaben 0,4483 gr CO_2 und 0,1307 gr H_2O

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{20}O_4$	I.	II.
C = 66,62 %	C = 66,61 %	C = 66,81 %
H = 7,99 %	H = 7,94 %	H = 7,99 %

liessen einen Körper von der Bruttoformel $C_{14}H_{20}O_4$ (Mol. Gew. 252,1) vermuten. Es wurde zur Sicherheit eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt. Sie ergab als Molekulargewicht 246[1].

Um einige Anhaltspunkte über die Konstitution des gewonnenen Körpers zu erhalten, verseifte ich 4 gr des aus Benzin umkrystallisierten Produktes mit 25 ccm methylalkoholischem Kali (2 : 1) und 5 ccm Aethylalkohol. Man erwärmte das Gemisch während 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das Reaktionsgemisch versetzte man mit Wasser und verdampfte den Alkohol.

Die Lösung brachte man in einen Rundkolben von zirka $^1/_2$ Liter Inhalt, säuerte mit Phosphorsäure an, und trieb die Essigsäure mit Wasserdampf unter Benützung eines Reitmeyeraufsatzes über. Nach ca. 3 Stunden war alle Essigsäure überdestilliert. Das Destillat wurde im Masskolben auf 1 Liter mit destil. Wasser verdünnt. Die titrimetrische Säurebestimmung mit $N/_{10}$ NaOH ergab etwas zu hohe Werte: 50 ccm des Destillates verbrauchten zur Neutralisation 10 ccm $N/_{10}$ NaOH. Den gesamten Säuregehalt rechnete ich auf Essigsäure um und fand 1,2 gr (berechnet auf Essigsäure 0,952 gr). Das Destillat wurde deshalb mit verd. NaOH neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (1,32 gr) wurde in wenig Wasser gelöst, mit konz. $AgNO_3$-Lösung (2,9 gr festes $AgNO_3$) versetzt. Der weisse, flockige Niederschlag wurde abfiltriert und bis zum Verschwinden der Ag-Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Durch dreimalige Umkrystallisation aus heissem Wasser erhielt man schöne, weisse Krystalle. Das Silbersalz verarbeitete ich unter Abschluss von Tageslicht.

Die *Analyse* ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz 0,2033 gr
Gef. 0,1744 gr AgCl daraus Ag 64,57 %
Berechnet für CH_3COOAg Ag 64,63 %

Es geht daraus unzweideutig hervor, dass bei der Verseifung Essigsäure entstanden war.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde nach dem Erkalten in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über geglühtem $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Ab-

[1] Zur Molekulargewichtsbestimmung verwendete ich den Beckmannschen Apparat, 0,1891 gr Substanz in 13,25 gr Benzol (= 15,12 ccm bei 21,5°) gaben als Gefrierpunktserniedrigung 0,29°, also Mol. Gew. 246,1.

destillieren des Aethers, krystallisierten schöne, weisse Prismen aus. Die Ausbeute an trockenem Material betrug 3,13 gr (berechnet 3,33 gr). Das aus Benzin gereinigte Produkt zeigt den Schmp. 83—84°: der Mischschmp. mit Camphoryl-3-essigsäure liegt bei 82—84°. Der Rückstand der Verseifung darf somit wohl als Camphoryl-3-essigsäure angesehen werden. Es scheint, als ob die bei der Titration erhaltenen, zu hohen Werte von mitgerissener Camphorylessigsäure herrühren.

Der von uns durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf Camphoryliden-3-essigsäurechlorid erhaltene Körper ist also Methylcamphercarbonsäure-essigsäure-anhydrid. Er stellt schöne, schneeweisse, feine Nadeln dar, die in Benzol leicht, in Aether usw. löslich sind. Zur Umkrystallisation eignet sich Benzin sehr gut (weil in kaltem Benzin nicht leicht löslich). Schmp. 118—120°.

Versuche einer Synthese des gemischten Anhydrides der Camphorylessigsäure und der Essigsäure.

Ich benutzte einen Rundkolben mit dreifach tubuliertem Aufsatz. Der eine Tubus mit dem geraden Teil des Aufsatzes trägt eine Metallstopfbüchse[1] und den metallenen Flügelrührer[2]; der zweite Tubus nimmt einen Tropfrichter auf, der dritte ist mit einem gut wirksamen Rückflusskühler versehen. (Chlorcalciumverschlüsse verhindern den Zutritt der Luftfeuchtigkeit.)

Man suspendiert 5 gr wasserfreies, feinst gepulvertes Natriumacetat in 100 ccm absolutem Benzol. Unter starkem Rühren lässt man langsam 5,5 gr Camphoryl-3-essigsäurechlorid[3] in 20 ccm absolutem Benzol zutropfen. Nach beendigter Zugabe erhitzt man ca. 1 Stunde unter kräftigem Rühren zum Sieden. Man lässt erkalten und versetzt mit Wasser (die wässrige Lösung reagierte neutral). Die Benzollösung wird mit Soda durchgeschüttelt, über geglühtem $MgSO_4$ getrocknet, und das Benzol abdestilliert.

---

[1] Die Metallstopfbüchse wurde vom Mechaniker des Instituts, Herrn Kohler, aus Rotguss hergestellt. Sie dient dem Rührer als Führung und bildet zugleich einen gasdichten Verschluss.

[2] Ber. d chem. 37 I. 923 Brühl.

[3] In einem Fraktionierkolben löst man 10 gr Camphorylessigsäure in 10 gr Thionylchlorid, versieht mit Rückflusskühler und $CaCl_2$-Verschluss und erwärmt eine Stunde lang auf ca. 40°. Es entweicht viel Hcl-Gas. Man lässt das Reaktionsgemisch zweckmässig 12 Stunden im Dunkeln stehen, evakuiert dann, um überschüssiges Thionylchlorid zu entfernen. Unter 13 mm Druck ging bei 158,5—160° ein hellgelbgefärbtes, dünnflüssiges Oel über. Das Camphoryl-essigsäurechlorid ist heller gefärbt und dünnflüssiger als das ungesättigte Camphoryliden-3-essigsäurechlorid. Die Ausbeute betrug 9,9 gr (= 90.4 % der Theorie.)

Beim Stehen an der Luft bildeten sich auf der Oberfläche der gelblich gefärbten, dicken Flüssigkeit wenige feine Kryställchen. Nach einer Woche erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, dabei roch das Gemisch stark nach Essigsäure. Aus Benzin umkrystallisiert, erhielt ich wieder schöne, weisse Krystalle von Schmp. 82—84°, also unveränderte Säure; die beabsichtigte Synthese war nicht geglückt. Den umgekehrten Versuch: Einwirkung von Acetylchlorid auf camphoryl-essigsaures Natrium führte ich nicht aus, da ja an der Konstitution der neuen Verbindung nicht gezweifelt werden kann.

Di[Camphoryliden-3-acetyl.]Malonsäureester

(Di[methylencamphercarbonyl]Malonsäureester)

wurde durch Einwirkung von Camphoryliden-3-essigsäurechlorid auf Natriummalonsäureester gewonnen.

Ich benutzte die oben beschriebene Apparatur[1]. In die Reaktionsflasche gibt man 3,55 gr (1,5 Atome) fein gekörntes Natrium[2] überschichtet mit 200 ccm absolutem Aether. Unter beständigem, aussergewöhnlich starkem Rühren lässt man 29,2 gr (1,8 mol.) Malonsäurediaethylester in 30 ccm absolutem Aether langsam durch den Tropftrichter zufliessen. Die Reaktion ist am Anfang ziemlich stark (äussere Wasserkühlung) und der Aether gerät ins Sieden. Nach ca. 1 Stunde bildet sich ein dicker Brei, in dem der Rührer stecken bleibt. Man gibt deshalb portionenweise noch 200 ccm Aether zu. Nach zweistündigem Rühren lässt man das Reaktionsgemisch 10 bis 12 Stunden stehen. Man schüttelt hernach während einer Stunde auf der Schüttelmaschine, rührt nochmals kräftig durch, bis sich ein gleichmässiger schneeweisser Brei von Natriummalonsäureester gebildet hat.

Man lässt langsam 20 gr (0,9 Mol.) Camphoryliden-3-essigsäurechlorid, in 50 ccm absolutem Aether gelöst, unter starkem Turbinieren zutropfen. Eine schwache Erwärmung, das allmähliche Dünnerwerden des Breies, sowie eine zunehmende

---

[1] s. gemischtes Anhydrid der Camphorylessigsäure und der Essigsäure.

[2] Das Natriummetall wird auf dem Babotrichter unter Toluol geschmolzen (Luftkühler). Nachdem alles Natrium geschmolzen ist, verschliesst man den dickwandigen Kolben mit einem guten Korkstopfen. Man wickelt zweckmässig den Kolben in ein Tuch, schüttelt rasch und kräftig durch und lässt bis zum völligen Erkalten ruhig stehen. Das Toluol kann leicht abdekantiert werden und der feine, sandige Natriumstaub wird dann mit absolutem Aether nachgespült.

Gelbfärbung, verraten uns den richtigen Gang der Reaktion. Man turbiniert in der Kälte eine Stunde weiter und ebenso lang auf dem kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten befindet sich am Boden eine orangegelbe, von weissen Krystallen (Kochsalz) durchsetzte Schmiere.

Man schüttelt nach dem Versetzen mit Eiswasser, mit Aether und trennt die ätherische Schicht ab.

Die weitere Verarbeitung geschah von da an nach zwei verschiedenen Methoden.

1. Die wässrige Lösung wurde mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert und die gesamten ätherischen Lösungen wurden mit konz. Sodalösung[1] dreimal durchgeschüttelt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Malonsäureester geht in ca. 1 ½ Stunden über, während der mit Wasserdampf nicht flüchtige neue Ester zurückbleibt. Um die Ausbeute zu bestimmen, wurde der Rückstand in Aether aufgenommen und der Aether abdestilliert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 30 gr (97 % der Theorie). Beim Stehen an der Luft scheiden sich wenige Krystalle aus, deren Menge, auch nach Anwendung mancher Kniffe, nicht wesentlich vermehrt werden konnte. (Abkühlen auf 0°, inniges Verreiben mit Ligroïn, Benzin, Trocknen im H_2SO_4-Exsiccator usw.). Als ich einsah, dass aus der Schmiere das gewünschte Produkt nicht erhalten werden konnte, habe ich die Krystalle samt Schmiere auf Ton gestrichen und abwechslungsweise in Luft und einer Benzolatmosphäre 12 Stunden stehen gelassen.

Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug ca. 5—6 gr.

2. Nach dem Abtrennen der ätherischen Schicht (s. o.) wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand (15,5 gr), eine an Krystallen reiche Schmiere, wurde nach den soeben beschriebenen Methoden behandelt.

Ausbeute an Krystallen 6,4 gr.

Die alkalische wässrige Lösung wurde mit Phosphorsäure schwach angesäuert. Es entstand sofort eine weisse Trübung. In Aether aufgenommen, erhielt ich nach dem Trocknen der Lösung und Verdampfen des Aethers 13 gr eines dicken Oeles. Nach der Behandlung mit konz. Sodalösung (vergl. oben) konnte ich 0,3 gr Camphoryliden-essigsäure zurückgewinnen.

---

[1] Die Sodalösung wurde mit verd. H_2SO_4 angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieben 0,3 gr schöne, weisse, prismatische Krystalle von Schmp. 100—102°, die, wie nachgewiesen werden konnte, aus Camphoryliden-3-essigsäure bestehen.

Nach beiden Methoden erhält man ungefähr gleich viel krystallisierende Substanz. Die Vermutung, es seien bei der Synthese zwei verschiedene Körper entstanden, lag nahe. Das Oel wurde, da ich es nicht reinigen konnte (es liess sich nicht ohne starke Zersetzung unter vermindertem Druck destillieren), auch nicht analysiert.

Die Krystalle bilden nach dreimaliger Umkrystallisation aus Benzin gelblichweisse, kurze Prismen. Aus Alkohol erhält man feine, stark glänzende, rhombische Blättchen von Schmp. 90 bis 91°.

Die *Analysenresultate:*

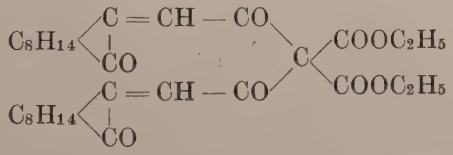
I. 0,1656 gr Substanz: 0,4182 gr CO_2 und 0,1090 gr H_2O
II. 0,1631 gr „ 0,4130 gr CO_2 und 0,1096 gr H_2O

	I.	II.
Gefunden	C = 68,87 %	C = 69,06 %
	H = 7,37 %	H = 7,52 %

liessen einen Körper von der Bruttoformel $C_{31}H_{40}O_8$ (Mol.-Gew. 540) vermuten.

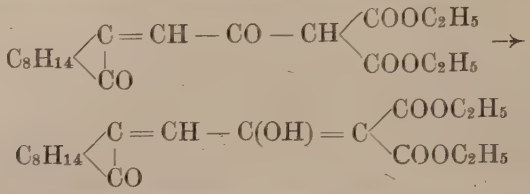
Wie oben schon betont wurde, ist das Oel in Natronlauge leicht löslich, die Krystalle dagegen nicht. Ich machte eine Molekulargewichtsbestimmung der Krystalle nach der Gefrierpunktsmethode im Beckmannschen Apparat. 0,1336 gr Substanz in 10,70 gr Benzol (= 12,28 cm bei 24°) bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,17°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 504.

Wenn die gefundene Zahl auch nicht mit der aus der Bruttoformel berechneten (540) genau übereinstimmt, so ist daraus doch mit aller Sicherheit zu ersehen, dass wir es mit einem dimolekularen Körper zu tun haben. Folgende Formel scheint mir den von uns beachteten Tatsachen am ehesten zu entsprechen.



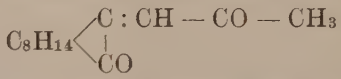
Die Gesamtausbeute zeigt, auf dimolekularen Körper umgerechnet, zu hohe Werte (ca. 125 %); es muss demnach auch ein monomolekularer Körper entstanden sein. Ferner ist der von uns vermutete monomolekulare Körper in NaOH löslich, nicht aber in Sodalösung. Es kann sich demnach nicht um eine Säure (durch Verseifung des Esters entstanden) handeln. Obige Ueberlegungen drängten mir den Schluss auf, es liege ein

Körper vor, der in einer Enolform auftreten kann. Allen diesen Anforderungen entspricht restlos folgende Formel:



Da es mir nicht gelang, das dicke Oel analysenrein zu erhalten, konnte die angenommene Formel weder bewiesen noch gestützt werden.

Camphoryliden-3-aceton.



10 gr Di[Camphoryliden-3-acetyl.]Malonsäureester wurden zur Verseifung mit 40 ccm 50 vol. %iger H_2SO_4 und 127 ccm Aethylalkohol 96 Stunden unter Rückfluss auf dem Babotrichter zu schwachem Sieden erhitzt. Zu Anfang der Reaktion findet starke CO_2-Gasabspaltung statt, die bei längerem Kochen nachlässt.

Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse vorsichtig bis zur alkalischen Reaktion mit fester Soda versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es destilliert zunächst, ohne dass das Keton mitgeführt wird, Alkohol über; das Keton scheidet sich hernach als hellgelbes, schweres Oel im Destillat ab. Nach ca. zwei Stunden wurde die Destillation unterbrochen und das zum Teil in Wasser lösliche Keton ausgesalzen und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand zur Bestimmung der Ausbeute an Rohprodukt zur Wägung gebracht (5 gr). Das Keton geht unter 10 mm Hg-Druck bei 150—153° über. Zur Destillation benützte ich einen Claisenkolben mit langem Aufsatz und Glasperlenfüllung. Da die Gummistopfen von den Dämpfen stark angegriffen werden, verwendete ich Korkstopfen, die mit einer Lösung von Acetylcellulose in Aceton gedichtet wurden. Die fraktionierte Destillation wurde sehr sorgfältig und langsam durchgeführt und oft wiederholt, in der Hoffnung, auf diese Weise ein reines Produkt zu erhalten. Zur Analyse wurde die zwischen 151,6—152° übergehende Fraktion verwendet.

Die *Analyse* ergab folgende Werte:

I. 0,1631 gr Substanz gab 0,4446 gr CO_2 und 0,1269 gr H_2O.
II. 0,1592 gr Substanz gab 0,4342 gr CO_2 und 0,1251 gr H_2O.

Gef. I. C = 74,35 % II. C = 74,39 %
H = 8,91 % H = 8,79 %

Nach mehrmaliger Destillation wurden wiederum Analysen ausgeführt, die jedoch, wie folgende Zahlen

I. 0,1524 gr Substanz gab 0,4166 gr CO_2 und 0,1176 gr H_2O
II. 0,1826 gr Substanz gab 0,4994 gr CO_2 und 0,1426 gr H_2O

berechnet für $C_{13}H_{18}O_2$ Gef. I. II.
C = 75,67 % C = 74,55 % C = 74,59 %
H = 8,80 % H = 8,63 % H = 8,73 %

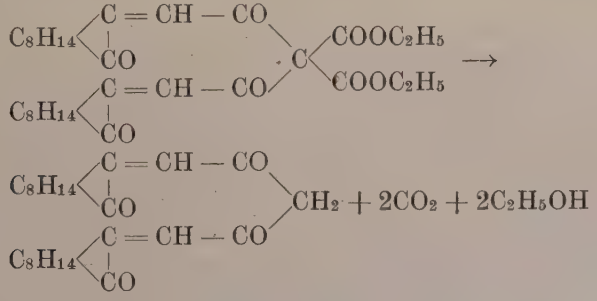
zeigen, nicht wesentlich näher an die theoretisch erforderlichen Werte herankommen. Das Keton ist somit durch einen zweiten Körper verunreinigt, der denselben Siedepunkt besitzt. Ohne Zweifel ist dies der Aethylester der Camphoryliden-3-essigsäure, der bei der Verseifung des Malonsäureesterderivates in kleinen Mengen gebildet wird, da ja, wie unten gezeigt wird, bei dieser Spaltung jene Säure entsteht. Tatsächlich hat nach meiner Untersuchung dieser Ester fast den gleichen Siedepunkt wie das Keton, nämlich unter 10 mm bei 150—152°.

Das Keton bildet ein hellgelb gefärbtes, schweres Oel, das einen etwas stechenden, schwach aromatischen Geruch besitzt.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, brauner Körper[1], wurde auf der Nutsche abgesaugt, getrocknet und gewogen. Ausbeute 0,83 gr.

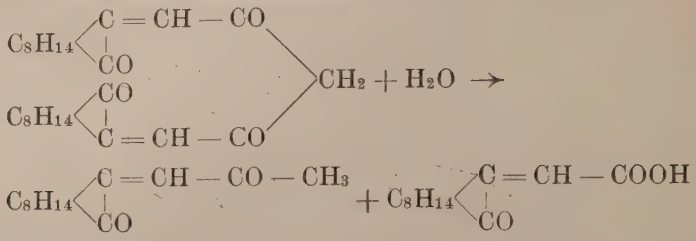
Nach dem Ansäuren konnte im wässrigen Filtrat Camphoryliden-3-essigsäure nachgewiesen werden. (Ausbeute 2,45 gr) Schmp. 100—102°. Der Nachweis der Säure klärt den Reaktionsverlauf vollständig auf.

Der Di[Camphoryliden-3-acetyl]Malonsäureester spaltet bei der Verseifung CO_2 und Alkohol ab,



[1] Vergl. S. 53.

unter Bildung eines β. Diketones, das weiter in Camphoryliden-3-aceton und Camphoryliden-essigsäure zerfällt.



Die Camphoryliden-essigsäure musste somit in der schon vor der Wasserdampfdestillation alkalisch gemachten Lösung zurückbleiben und im Filtrat des Rückstandes nachgewiesen werden.

Die Reinigung des Camphoryliden-3-acetons.

Wir hatten (s. o.) die Vermutung ausgesprochen, das Keton sei durch beigemengten Aethylester der Camphoryliden-essigsäure verunreinigt.

Das gesamte Material wurde deshalb mit alkoholischem Kali zur Verseifung des Esters gekocht.

19 gr Keton versetzten wir mit 16 ccm methylalkoholischem Kali (2 Methylalkohol : 1 Kali) und 16 ccm Aethylalkohol. Das Reaktionsgemisch färbte sich unter Erwärmung bald tief dunkelrot. Sobald die Reaktion nachgelassen hatte, erwärmten wir auf dem Wasserbade drei Stunden am Rückflusskühler. Dabei konnte keine Farbenveränderung beobachtet werden. Die erkaltete, intensiv gefärbte Lösung gossen wir in Wasser und säuerten mit Salzsäure an. Es schied sich eine halbfeste, knetbare Masse ab, die sich beim Erwärmen mit verd. Natronlauge teilweise löste. Durch Filtration erhielten wir einen steinharten Rückstand und ein klares, rotbraun gefärbtes Filtrat. Letzteres wurde angesäuert, die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Das reine Produkt zeigte den Schmp. 98—100 °. Eine Mischprobe mit Camphoryliden-essigsäure (Schmp. 98—101 °) bewies, dass wir uns in der Annahme, das Keton sei durch Camphoryliden-essigsäureester verunreinigt, nicht geirrt hatten.

Der feste harte Rückstand wurde mit Wasserdampf behandelt und der zurückbleibende Kolbeninhalt mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine schmierige Masse zurück, die wegen der sehr grossen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht zu reinigen war, weshalb ich von einer weitern Untersuchung abgesehen habe.

Nebenprodukt des Camphoryliden-3-acetons.

Schmp. 151—152° (s. Seite 51).

Der bei der Wasserdampfdestillation nicht flüchtige Rückstand bildet eine braune, körnige, harte Masse, die in Alkohol leicht, in Säuren und Alkalien nicht löslich ist. Sie kann aus verd. Alkohol oder Benzin schön umkrystallisiert werden; es scheidet sich in feinen, seidenglänzenden Blättchen von Schmp. 151—152° ab. Zur Analyse wurde im Toluolbade zwei Stunden getrocknet.

Analysenresultate:

I. 0,1748 gr Substanz gab 0,5068 gr CO_2 und 0,1317 gr H_2O.
II. 0,1674 gr Substanz gab 0,4860 gr CO_2 und 0,1299 gr H_2O.

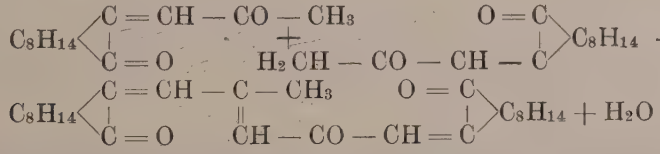
Berechnet für $C_{26}H_{34}O_3$:

	Gef. I.	II.
C = 79,13 %	C = 79,08 %	C = 79,18 %
H = 8,69 %	H = 8,43 %	H = 8,68 %

Ich vermutete einen Körper von der Bruttoformel $C_{26}H_{34}O_3$ (= Mol.-Gew. 394,3). Es wurde zur Sicherheit eine Molekulargewichtsbestimmung, unter Benützung eines Beckmannschen Apparates, nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt.

0,1784 gr Substanz in 12,40 gr Benzol (= 13,99 ccm bei 15,5°) gab als Gefrierpunktserniedrigung 0,175° also Mol.-Gew. 411.

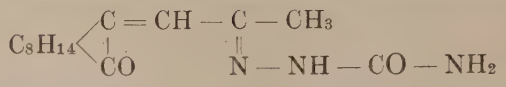
Ich nehme an, die Reaktion sei, wie es folgende Gleichung wiedergibt, verlaufen.



Das Kondensationsprodukt färbt sich mit alkoholischem Kali tiefblau mit einem Stich ins Grünliche. Die intensive Farbe kann durch starken Wasserzusatz zum Verschwinden gebracht werden; aus der Lösung scheiden sich auch nach längerem Stehen keine Krystalle ab.

Behandelt man 1 Mol. dieses Produktes mit Brom, so werden 4 Atome Brom angelagert: 2 gr Substanz in Chloroform gelöst wurden mit einer Lösung von 0,5 ccm Brom = 4 Atome = 1,6 gr in 20 ccm Chloroform tropfenweise unter Eiskühlung versetzt; das Brom wird ganz verbraucht unter schwacher Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Verdunsten wird die anfangs gelbe Lösung tiefblau; es bleiben tiefblaue, lackartige Krusten zurück, die auch von allen Lösungsmitteln mit derselben Farbe aufgenommen werden. Es gelang bisher noch nicht, das Bromderivat in reiner krystallisierter Form zu erhalten.

Semicarbazon des Camphoryliden-3-acetons.



Man wiegt in einem kleinen Kolben 15 gr (1 Mol.) Camphoryliden-3-aceton ab, fügt 9 gr (1,5 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser gelöst zu und lässt so lange Alkohol zutropfen, bis sich das Keton vollständig auflöst. Man gibt hernach 9 gr (1,5 Mol.) festes Kaliumacetat zum Reaktionsgemisch und schüttelt kräftig durch. Es bildet sich momentan ein dicker, fester Brei, den man zwei Tage lang stehen lässt. Das schneeweisse Semicarbazon wurde abgesaugt und bei 100° getrocknet. Ausbeute 7 gr. Im Filtrate wurde mit Wasser viel Oel ausgefällt.

Das Semicarbazon ist in Benzin nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, kann aber, wenn es einmal in Lösung gegangen ist, nur durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, bildet es schöne, schneeweisse, klare Blättchen, oder auch büschelförmig vereinigte, prismatische Nadeln. Die im Toluolbade getrocknete Substanz wurde analysiert. Schmelzpunkt 223—223,5°.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1555 gr Substanz ergab 22,7 ccm N-Gas bei 20° u. 736,4 mm
II. 0,2360 gr Substanz ergab 34,15 ccm N-Gas bei 19,5° u. 740 mm.
Gefunden I. N = 16,07 %. II. N = 16,08 %.

Elementaranalyse:

I. 0,1806 gr gab 0,4239 gr CO_2 und 0,1320 gr H_2O
II. 0,1738 gr gab 0,4077 gr CO_2 und 0,1276 gr H_2O
Gefunden I. C = 64,01 % II. C = 63,98 %
H = 8,17 % H = 8,02 %.

Aus $C_{14}H_{21}O_2N_3$ berechnet, erhält man für
C = 63,83 %
H = 7,98 %
N = 15,97 %

Versuche zur Verseifung des Semicarbazons zum reinen Keton.

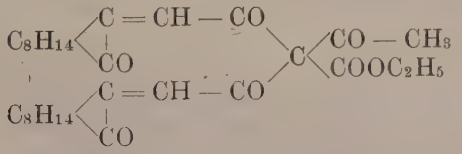
Die Verseifung des Semicarbazons machte sehr grosse Schwierigkeiten, da verdünnte Alkalien und verdünnte alkoholische Schwefelsäure ohne jede Wirkung sind. Durch konzentrierte Alkalien wurden nur schmierige Massen erhalten. Schliesslich versuchten wir mit einer 50%igen Schwefelsäure

zu arbeiten: 3,6 gr Semicarbazon und 50 ccm 50%ige Schwefelsäure wurden mit so viel Alkohol erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Nach dreistündigem Kochen schied sich nach dem Erkalten der sandige Niederschlag von Hydrazocarbonamid aus; das Filtrat davon in Wasser gegossen und dreimal ausgeäthert, ergab nach dem Abdestillieren des Aethers ein braunes Oel, das bald Krystalle bildete. Da diese den Schmp. 230° (Zersetzung) zeigten, war also noch unverändertes Semicarbazon vorhanden. Verschiedene solcher Versuche mit längerer Kochdauer führten zum gleichen Resultat. Da das Semicarbazon sich also als aussergewöhnlich beständig erwies, versuchten wir noch mit Schwefelsäure in Eisessiglösung zu arbeiten: ca. 1,5 gr Semicarbazon des Camphorylidenacetons wurden mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure (im Verhältnis 5:1) mit Luftkühler eine Stunde auf dem Drahtnetz gekocht. Es bildeten sich schöne, weisse Krystalle, die wir scharf absaugten und mit Eisessig nachspülten. Sie waren nach dem Trocknen auf dem Wasserbade in Wasser leicht löslich. Aller Wahrscheinlichkeit nach war es Semicarbazidsulfat.

Im Filtrat wurde der Säureüberschuss mit Natronlauge abgestumpft und schliesslich mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht. Wir ätherten die alkalische Lösung aus, verdampften nach dem Trocknen das Lösungsmittel und erhielten weisse Kryställchen, die jedenfalls nicht das gewünschte Keton sein konnten.

Alle diese Versuche zeigten leider, dass es nicht möglich ist, durch Verseifung des Semicarbazons zum reinen Keton zu gelangen.

Di[Camphoryliden-3-acetyl]acetessigester.



Den gesuchten Ester erhielt ich durch Einwirkung von Camphoryliden-3-essigsäurechlorid auf Natriumacetessigester. Ich verwendete die unter gemischtes Anhydrid der Camphoryl-3-essigsäure und der Essigsäure (vergl. S. 46) beschriebene Apparatur, nur dass ich an Stelle des Kolbens eine dickwandige Flasche benützte.

In eine Suspension von 2,5 gr (1,1 Atom) feinst verteilten Natriums[1] in 200 ccm absolutem Aether liess ich unter Rühren

[1] Vergl. S. 47.

17 gr (1,3 Mol.) frisch destillierten Acetessigester zutropfen. Zuerst trat starke Wasserstoffentwicklung auf, das Reaktionsgemisch erwärmte sich schwach und wurde allmählich dicker. Ich gab deshalb langsam noch 200 ccm absoluten Aether zu. Es wurde noch zwei Stunden gerührt und ferner noch ca. $^3/_4$ Stunden auf der Schüttelmaschine kräftig durchgeschüttelt. Tags darauf wurde nochmals eine Stunde durchgeschüttelt. Ich erhielt auf diese Weise einen schneeweissen, gleichmässig dicken Brei von Natriumacetessigester.

Unter starkem Turbinieren gab ich 20 gr Camphoryliden-3-essigsäurechlorid, in 30 ccm abs. Aether gelöst, tropfenweise zu. Der Brei wurde allmählich dünner und färbte sich unter schwacher Erwärmung bald orangegelb. Nach beendigter Zugabe wurde mit Wasserdampf zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde nicht mehr gerührt. Auf dem Boden befand sich eine orangefarbene, von NaCl-Krystallen durchsetzte Schmiere. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser versetzt und bis zur sauren Reaktion Phosphorsäure zugegeben. Die ätherische Schicht wurde im Scheidetrichter mit konz. Sodalösung durchgeschüttelt, der Aether verdampft und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen, um überschüssigen Acetessigester zu entfernen. Das im Kolben zurückgebliebene Produkt nahm ich in Aether auf und trocknete über geglühtem Magnesiumsulfat. Die Ausbeute an braunem, dickem Oel betrug 29,9 gr.

Die Vakuumdestillation ergab von 4,55 gr Rohmaterial unter starker Rauchentwicklung 1,7 gr eines ebenfalls braunen, dicken Oeles, das unter 12 mm Hg bei 210° überging.

Die Destillation schien mir nicht das geeignete Reinigungsverfahren zu sein und ich versuchte deshalb durch Umkrystallisation ein analysenreines Produkt zu erhalten. Zu dem Zweck liess ich das Rohprodukt längere Zeit stehen; dabei krystallisierte der Ester teilweise aus. Auf der Nutsche wurden die Krystalle abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt weisse, nadelförmige Krystalle von Schmp. 148 bis 149,5°. Die Krystalle wurden zur vollständigen Entfernung des Alkohols im Vakuum auf 100° erwärmt. Die Krystalle zeigten bei 149,5—150° einen sehr scharfen Schmelzpunkt.

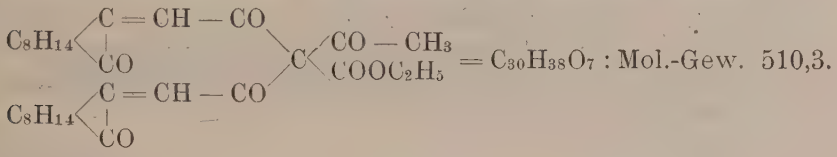
Die *Analysen* ergaben folgende Werte:

0,2189 gr Substanz gab 0,5686 gr CO_2 und 0,1482 gr H_2O

Berechnet für $C_{30}H_{38}O_7$	Gefunden
C = 70,55 %	C = 70,80 %
H = 7,50 %	H = 7,57 %

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode zeigte Werte, die sehr gut mit den berechneten übereinstimmen.
Angewandte Substanz 0,1923 gr.
Angewandtes Lösungsmittel 15,06 ccm bei 20,9° (= 13,215 gr).
Gefrierpunktserniedrigung 0,143°.
Daraus berechnet sich das Mol.-Gew. zu 509.

Sowohl die Analysenresultate wie die Molekulargewichtsbestimmung stimmen auf die von uns erwartete Formel:



Verseifung des Esters zum Camphoryliden-3-aceton.

24,4 gr Di[Camphoryliden-3-acetyl]acetessigester wurden mit 40 ccm 50vol%iger Schwefelsäure und 120 ccm Alkokol während vier Tagen auf dem Babotrichter am Rückflusskühler zu gelindem Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol verjagt. Der Rückstand wurde mit Soda alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das gewünschte Keton geht mit Wasserdampf über und scheidet sich in der Vorlage als dickes Oel ab, das langsam zu Boden sinkt. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, das Keton in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. Das Keton geht unter 10 mm Hg bei 150—152° über. Ausbeute ca. 6 gr.

Die Eigenschaften des Ketons stimmen in allen Teilen mit denjenigen des aus der Verseifung des Di[camphoryliden-3-acetyl]Malonsäureesters gewonnenen, früher schon beschriebenen Ketons überein.

Zur sicheren Identifizierung des Ketons stellte ich das Semicarbazon dar. Die Darstellung erfolgte nach der weiter oben beschriebenen Methode. Der Schmp. des aus Alkohol und Wasser umkrystallisierten Produktes liegt bei 223—223,5°, also genau gleich wie der früher gefundene. Es konnte somit nicht mehr daran gezweifelt werden, dass ich beide Male zum gleichen Körper gelangte.

Zusammenstellung der Resultate.

I.

1. Darstellung von Oxymethylencampher nach M. Iselin und Brühl.

Ferner wurden zum erstenmal dargestellt und beschrieben:

2. Reduktion von Bromformylcampher mit Natriumamalgam.
3. Hydrogenisation des Oxymethylencamphers mit Wasserstoff bei Gegenwart von Katalysatoren zu Camphylcarbinol.
   a) mit kolloïdalem Palladium,
   b) mit Nickel auf Trägern,
      α Talcum,
      β Tierkohle,
      γ Tontellerpulver.
4. Darstellung des Benzoylderivates des Camphylcarbinols.
5. Darstellung des Camphylbrommethans.
6. Darstellung des Camphylchlormethans.
7. Oxydation des Camphylcarbinols mit Chromsäure ergab Campherchinon, nicht aber Campheraldehyd.
8. Oxydationsversuche des Camphylcarbinols mit Braunstein und Schwefelsäure.
9. Das Camphylcarbinol bildet hochmolekulare Oxime.
10. Untersuchung der bei der Darstellung des Camphylcarbinols entstandenen Nebenkörper. Vermutlich ein stereoisomerer Methylencampher.

II.

1. Die Darstellung des Oxymethylencamphercyanhydrins nach Claisen wurde durch Anwendung von Blausäure und Kaliumcyanid als Katalysator bedeutend verbessert.
2. Die Darstellung der Camphoryliden-3-essigsäure nach Claisen wurde genau beschrieben.

Des weiteren wurden neu dargestellt und beschrieben:

3. Camphoryl-3-essigsäure.
   a) durch Reduktion der Camphoryliden-3 essigsäure mit Natriumamalgam,
   b) durch Hydrogenisation der Camphoryliden-3-essigsäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator.
4. Aethylester der Camphoryl-3-essigsäure.

5. Camphoryliden-3-essigsäurechlorid.
6. Bei der Reduktion des Camphoryliden-3-essigsäurechlorides mit Zinkstaub in Eisessig erhält man das gemischte Anhydrid der Camphoryl-3-essigsäure und der Essigsäure.
7. Darstellung des Di[Camphoryliden-3-acetyl]Malonsäuresters.
8. Darstellung des Camphoryliden-3-acetons.
9. Darstellung des Semicarbazons des Camphoryliden-3-acetons.
10. Das durch Nebenreaktion entstandene Kondensationsprodukt des Ketones wurde genau untersucht.
11. Synthese des Di[Camphoryliden-3-acetyl]acetessigesters.
12. Verseifung des Di[Camphoryliden-3-acetyl]acetessigesters zum Camphoryliden-3-aceton.

Vita.

Ich, Kunihiko Takagi von Osaka (Japan), wurde geboren am 10. November 1885 in Kagoshima als ältester Sohn des Totaro Takagi und seiner Gattin Sue, geb. Yamanouchi.

Ich besuchte die Primar-, Sekundar- und Fortbildungsschule und trat dann in die Mittelschule in Kagoshima ein, woselbst ich im Frühling 1905 das Reifezeugnis erhielt. Nachher widmete ich mich dem Studium an der Technischen Hochschule in Tokyo und erhielt im Sommer 1908 das Abgangszeugnis. Dann wurde ich 1912 an der Universität Basel immatrikuliert um meine Studien fortzusetzen.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter und trat im Wintersemester 1913 in die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe stehende organische Abteilung ein. Seit Wintersemester 1914 bis 1916 war ich Privatassistent im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Daneben benützte ich die fünf Semester zur Ausarbeitung meiner Dissertation. Im Winter 1916 war ich Vorlesungsassistent von Herrn Prof. Dr. H. Rupe in der Vorlesung für Experimentalchemie.

Während meiner Studienzeit in Basel besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten: Fichter, Rupe, Hagenbach, Schmidt, Bernoulli, Veillon, Preiswerk, Zickendraht, Obermiller.

Allen diesen Herren möchte ich bestens danken für die wertvollen Ratschläge, die ich von ihnen erhalten habe, insbesonders Herrn Prof. Dr. F. Fichter für seine freundlichen Bemühungen bei Beginn meiner Studien.